

**Etán és propán átalakítási lehetőségei
Mo₂C tartalmú katalizátorokon**

valamint

**HNCO és NCO felületi kémiája
Pd(100) egykristályon**

Ph. D. értekezés

Németh Róbert

Témavezetők:

Solymosi Frigyes
akadémikus

Kiss János
a kémia tudomány doktora

Reakciókinetikai Kutatólaboratórium
Felületkémiái és Katalízis Intézet
Magyar Tudományos Akadémia, Kémia Kutatóközpont

Szilárdtest és Radiokémia Tanszék
Szegedi Tudományegyetem, Természettudományi Kar

Szeged
2007

Tartalomjegyzék

I. Etán és propán átalakítási lehetőségei Mo₂C tartalmú katalizátorokon	3
I. 1. Bevezetés	4
I. 2. Irodalmi előzmények	6
I. 2. 1. Néhány szó az átmenetifém karbidokról	6
I. 2. 2. Mo ₂ C előállítása	8
I. 2. 3. Mo ₂ C szerkezete	14
I. 2. 4. Kis szénatomszámú szénhidrogének átalakítása Mo ₂ C alapú katalizátorokon	16
I. 2. 5. Etán oxidatív dehidrogénezése	20
I. 2. 6. Propán átalakítása	22
I. 2. 7. Propán dehidrogénezése	22
I. 3. Célkitűzés	25
I. 4. Kísérleti rész	26
I. 4. 1. Felhasznált anyagok	26
I. 4. 2. A katalizátorok előállítása	26
I. 4. 3. Kísérleti körülmények	27
I. 4. 4. Mérési módszerek	28
I. 4. 5. Számítások	29
I. 5. Kísérleti eredmények	30
I. 5. 1. Etán oxidatív dehidrogénezése	30
I. 5. 1. 1. SiO ₂ hordozó és hordozómentes Mo ₂ C vizsgálata	30
I. 5. 1. 2. Etán oxidatív dehidrogénezése Mo ₂ C/SiO ₂ katalizátoron	32
I. 5. 2. Propán katalitikus dehidrogénezése	37
I. 5. 2. 1. Propán és a katalizátorok közötti kölcsönhatás	37
I. 5. 2. 2. Propán katalitikus átalakulása a hordozókon	41
I. 5. 2. 3. Propán dehidrogénezése hordozó nélküli Mo ₂ C-on	43
I. 5. 2. 4. Propán dehidrogénezése H-ZSM-5 hordozós Mo ₂ C-on	44
I. 5. 2. 5. Propán dehidrogénezése SiO ₂ hordozós Mo ₂ C-on	48
I. 5. 3. Propán oxidatív dehidrogénezése	52
I. 5. 3. 1. CO ₂ adszorpciója Mo ₂ C/SiO ₂ -on	52
I. 5. 3. 2. Propán oxidatív dehidrogénezése Mo ₂ C/SiO ₂ katalizátoron	53
I. 6. Eredmények értékelése	59
I. 6. 1. Etán oxidatív dehidrogénezése Mo ₂ C/SiO ₂ -on	59
I. 6. 2. Propán dehidrogénezése Mo ₂ C és Mo ₂ C/SiO ₂ katalizátorokon	61
I. 6. 3. Propán dehidrogénezése ZSM-5 és Mo ₂ C/ZSM-5 katalizátorokon	64
I. 6. 4. Propán oxidatív dehidrogénezése Mo ₂ C/SiO ₂ -on	66

II. HNCO és NCO felületi kémiája Pd(100) egykristályon	70
II. 1. Bevezetés.....	71
II. 1. 1. NO + CO reakció vizsgálata	71
II. 1. 2. NCO vizsgálata fémegykristályokon	72
II. 1. 3. CO adszorpció Pd(100) felületen.....	75
II. 2. Kísérleti körülmények.....	77
II. 2. 1. Kísérleti berendezés	77
II. 2. 2. Pd(100) felület előkezelése	78
II. 2. 3. Mérési módszer	79
II. 2. 3. Felhasznált anyagok.....	80
II. 3. Eredmények és értékelésük	81
II. 3. 1. Izociánsav adszorpciója és disszociációja Pd(100) felületen.....	81
II. 3. 2. CO adszorpció hatása a felületi NCO-ra.....	83
II. 3. 3. Az NCO borítottság hatása	85
II. 3. 4. Hőmérséklet programozott deszorpciós mérések	86
II. 3. 5. Oxigén preadszorpció hatása a felületi NCO stabilitására.....	87
II. 3. 6. Az adszorbeált réteg összetétele	89
III. Összefoglalás	92
IV. Summary.....	96
V. Publikációs lista	100
VI. Irodalomjegyzék.....	104

I.

Etán és propán átalakítási lehetőségei

Mo₂C tartalmú katalizátorokon

I. 1. Bevezetés

Hordozós MoO_3 katalizátorokon végzett metán aromatiszációs kísérletek során megfigyelték, hogy a reakció kezdeti szakaszában az inaktív MoO_3 elreagál a metánnal, Mo_2C képződik, ami már aktív katalizátora az aromatiszációnak. E felfedezés után egyre több átmenetifém-karbiddal, elsősorban molibdén-karbiddal foglalkozó dolgozat látott napvilágot. A szerkezetvizsgálat mellett elsősorban a katalitikus aktivitás meghatározása volt a legfontosabb feladat.

A Mo_2C katalitikus tulajdonságai igen sok téren hasonlítanak a platinafémek sajátosságaihoz, ezért sok esetben azok helyettesítésére alkalmas. Mindkét katalizátor alkalmas a szénhidrogének C-H kötésének aktiválására, ezáltal $-\text{C}_x\text{H}_y$ gyökök képzésére. A platinafémeknél az így képződött gyökök átlagos élettartama igen rövid, ezért az első C-H kötés hasadást gyakran újabb és újabb követi, aminek következtében krakkolási reakciók kerülnek előtérbe, vagy szélsőséges esetben csak felületi szén és hidrogén marad vissza. Ugyanakkor a molibdén-karbid „szelídebb” katalizátorként viselkedik, lényegesen megnövelve a képződött $-\text{C}_x\text{H}_y$ fragmentek átlagos élettartamát, így lehetőséget biztosítva az összekapcsolódásukra (például dimerizációs, oligomerizációs, aromatiszációs folyamatokban), vagy a dehidrogénezéssel történő stabilizálódásukra. Ezáltal Mo_2C jelenlétében az alkánok átalakítása során a katalizátorágy hőmérsékletének emelése mellett (vagyis a konverzió növelésével) még akkor is a dehidrogénezés a reakció fő útja, amikor a Pt-fémeken már elsősorban a krakkolás, vagy végső esetben a szénig történő teljes lebomlás a fő folyamat.

A Mo_2C „szelídebb” katalitikus aktivitása abban is megnyilvánul, hogy szénhidrogének átalakítása során azonos reakciókörülmények között lényegesen kisebb mértékben okoz C-C kötés hasadást, mint a platinafémek. Ugyancsak a Mo_2C mellett szól az a tény is, hogy lényegesen ellenállóbb a hagyományos katalizátor-mérgekkel (elsősorban a kénnel) szemben, mint a platinafémek. Az sem elhanyagolható szempont, hogy ára is lényegesen alacsonyabb.

Ezen legfontosabb tulajdonsága teszi érdekessé és indokoltá a hordozómentes, vagy a különböző oxid-hordozókra felvitt Mo_2C katalitikus sajátosságainak vizsgálatát a szénhidrogének átalakításában.

A telített szénhidrogének közül az etán és a propán dehidrogénezési folyamatait vizsgáltuk részletesen. Ez a két szénhidrogén a metán mellett jelentős mennyiségben előfordul a földgázban, de számottevő mennyiségben képződik a vegyiparban is,

elsősorban a kőolaj-finomítókban, s továbbalakításuk értékesebb vegyületekké iparilag is igen fontos feladat. Korábban ezen vegyületek hasznos továbbalakítását az aromatiszációjukkal oldották meg, majd az így képződött benzolt a motorhajtóanyagok oktánszámanak növelésére használták. Mivel a benzol fokozottan rákkeltő anyagnak bizonyult, ilyen irányú alkalmazását megszüntették. Az aromás vegyületekre azonban továbbra is szükség van, hiszen a benzol alkilezésével nyert toluol vagy xilol fontos kiindulási anyaga a szerves vegyiparnak. A kis szénatomszámú alkánok aromatiszációja ezért továbbra is fontos folyamat maradt, csak éppen a felhasználásuk iránya változott meg az utóbbi időkben.

Az etán és a propán aromatiszációja mellett ugyancsak fontos ipari folyamat a dehidrogénezésük, amelynek során etilén és propilén képződik. Polimerizációjuk a műanyagipar alapművelete, tehát ezen a területen állandó a felhasználhatóságuk. A propilén ezen kívül elágazó szénláncú vegyületek előállításában is fontos kiindulási anyag; ezeket a vegyületeket használják újabban az üzemanyagok oktánszámanak növelésére.

Láthatjuk tehát, hogy mindkét folyamat, az aromatiszáció és a dehidrogénezés termékei is széleskörű felhasználásra tartanak számot, a reakciók kiindulási anyagai pedig nagy mennyiségben és viszonylag olcsón állnak rendelkezésre. Ugyanakkor a hordozós Mo_2C katalitikus sajátságait ezekben a reakciókban még nem vizsgálták, tehát indokolt ezen katalitikus rendszerek részletes tanulmányozása.

I. 2. Irodalmi előzmények

I. 2. 1. Néhány szó az átmenetifém karbidokról

A nyolcadik mellékcsoportba tartozó néhány kivételtől eltekintve (Ru, Rh, Pd, Ir és Pt) az átmenetifémek minden elemének ismertek karbid illetve nitrid vegyületei (az Os egyedi esetnek számít, mivel karbidot képez, de nitridet nem).¹ A karbidoknak három, egymástól jól elkülöníthető csoportja ismert: a kovalens karbidok, a sószerű karbidok és az intersticiális karbidok. Az átmenetifémek azonban csak intersticiális és egy másik, különleges szerkezetű karbid kialakítására képesek.²

Azon átmenetifémek esetén, amelyek atomrádiusza 130 és 190 pm közé esik, a kisméretű szénatomok beépülhetnek a fémrács hézagaiba, s úgynevezett intersticiális karbidokat alkotnak. A szén hozzájárul a fém kötésrendszerének kialakításához, aminek következtében atomrács jelleg lép előtérbe.

Ha a fém atomrádiusza 130 pm-nél kisebb (Cr, Mn, Fe, Co, Ni), akkor a szoros illeszkedésű fémrács hézagai nem képesek szénatomokat befogadni, s ezért az előbbi típusú karbidok kialakulására nincs mód. A szénatomok beépülnek a fémrácsba, és új szerkezetet alakítanak ki. Ebben az új szerkezetben uralkodó marad a fém-fém kötés, de ezt különböző hosszúságú C-C láncok járók át. Az molibdén intersticiális karbidot illetve nitridet képez, ezért ezzel a vegyülettípussal foglalkozunk bővebben.

Különleges tulajdonságaik teszik az intersticiális átmenetifém karbidokat és nitrideket hasznos és érdekes anyagokká. A következőben néhány alapvető jellemzőjüket soroljuk fel.

Nem mindennapi keménységűek: számos karbid keménysége meghaladja az Al_2O_3 keménységét és megközelíti a gyémántét, ami alkalmassá teszi őket vágóélek és kopásmentes felületek készítésére. Szinte csak a karbidokat alkalmazzák ilyen célokra, hiszen keménységük jóval meghaladja a nitridekét is.

Rendkívül magas az olvadáspontjuk. A karbidok olvadáspontja általában jóval magasabb, mint az őket alkotó tiszta fémeké, míg a nitrideké azzal összemérhető. Számos karbid 3273 K felett olvad meg vagy bomlik el. Az összes ismert anyag közül a TaC olvadáspontja a legmagasabb: 4256 K. A MoC olvadáspontja 2873 K, míg a MoN már 1073 K alatt elbomlik.

Talán a legfontosabb tulajdonságuk, hogy ideális sztöchiometria nagyon ritkán jellemző rájuk; kisebb-nagyobb eltérést szinte mindig tapasztalhatunk. A hibahelyek száma igen nagy lehet (akár 50 % körüli is). Eloszlásukra jellemző, hogy általában a nemfémes

rácshelyeken alakulnak ki, és a fémes helyeken jóval kevesebb található belőlük. Érdekes megfigyelés, hogy sok nemfémes hibahely kialakulása során a hibahelyek rendezetten igyekeznek elhelyezkedni a rácsszerkezetben. A nagy számban jelenlévő hibahelyek alapvetően befolyásolják az anyag termodinamikai, mechanikai, elektromos és mágneses tulajdonságait. Különböző hibahelyszerkezetek kialakításával széles határok között változtathatók az adott karbid tulajdonságai.

A nagyszámú hibahely jelenléte miatt a karbidok és nitridek kristálytana igen bonyolultnak tűnhet. Mivel a szén- és a nitrogénatomok az átmenetifémek atomjainál lényegesen kisebbek, ezért intersticiálisan helyezkednek el a kristályrácsban belül. A kristály szerkezetét tekinthetjük úgy, mintha szénatomok és hibahelyek térbeli eloszlását vizsgálnánk a viszonylag egyszerű fém-szerkezetben, de megközelíthetjük úgy is a kérdést, hogy a szén vagy nitrogén atomok körül legtöbbször oktaéderesen koordinált fématomokból álló poliéderek rendezettségét vizsgáljuk. Az első modell ideális a hibahelyek térbeli rendeződésének leírására, míg az utóbbi segítségével egyszerűbb szerkezeti összehasonlításokat végezhetünk az egyébként bonyolult rendszerek között. Igaz ugyan, hogy a legtöbb karbid és nitrid kristályszerkezete meglehetősen összetett, általában azonban mégis felépíthetjük őket néhány különböző poliéder segítségével. Az általunk tanulmányozott Mo_2C konkrét szerkezetére a következő fejezetben visszatérünk.

A karbidok szobahőmérsékleten kémiaiilag nagyon stabilisak, még tömény savakkal is csak lassan reagálnak. Egyetlen kivétel a VC, amely már szobahőmérsékleten is oxidálódik. A hőmérséklet emelésével a többi karbid is egyre hevesebben lép reakcióba a levegő oxigénjével fém-oxidot képezve. A kémiai reaktivitásukat és a termodinamikai tulajdonságaikat is nagymértékben befolyásolja a fém/nemfém arány a szerkezetben.

Rendkívüli szakítószilárdságúak, főképpen magas hőmérsékleteken. Míg szobahőmérsékleten ridegek, addig 1273 K felett szerkezetváltáson mennek keresztül, melynek során a hőmérséklet további emelése mellett a lapcentrált köbös szerkezetű fémekre jellemző rugalmasságra tesznek szert. Ez azért is fontos folyamat, mert így a polikristályos karbidok nyújthatókká válnak. Ezen átalakulási hőmérséklet felett az átmenetifém karbidok a legnagyobb szakítószilárdságú anyagok.

Az átmenetifémek karbidjai és nitridjei tipikus fémes tulajdonságokat mutatnak elektromos, mágneses és optikai szempontokból. Ezek a tulajdonságaik általában csak kismértékben térnek el az őket alkotó tiszta fém tulajdonságaitól, habár a hőmérséklettel való változásukban már jelentős különbségek lehetnek (például a hő- és elektromos-vezetőképesség hőmérsékletfüggésében). A fajlagos ellenállásuk alig változik a

hőmérséklettel, néhányuké pedig változatlan marad. Nagymértékben befolyásolja ezeket a tulajdonságokat is a kristályszerkezetben lévő hibahelyek száma és szerkezete.

A karbidfázisokon belüli kémiai kötések kialakulásában egyaránt szerepet játszanak a fém-fém és a fém-nemfém között kialakuló kölcsönhatások is, ezért a kötéseknek kovalens és fémes jellege egyaránt lesz, de a kovalens kötés, ezáltal az atomrács-jelleg kerül előtérbe. Ez a magyarázata például a nagyon magas olvadáspontnak. Kis mértékű ionos jelleggel is számolnunk kell, hiszen a fém és a szén vagy a nitrogén között részleges elektroneltolódás játszódik le. Az ionos jelleg a nitrideknél valamelyest erősebb, de ott sem számottevő. A már említett oktaéderes koordináció kialakulása, amelyben a központi szén- vagy nitrogénatom körül oktaéderesen helyezkednek el a fématomok, a fém és nemfém közötti kötések kialakulásának köszönhető, ugyanakkor a nemfémes atomok hatására a fém-fém kötések erőssége is növekszik.

A felsorolt tulajdonságok közül elsősorban a karbidok szerkezetében meglévő nagyszámú fémes vagy nemfémes hibahely, valamint a karbidoknak a fémekre jellemző elektromos vezetőképessége teszi a karbidokat ígéretes katalizátorokká.

I. 2. 2. Mo₂C előállítása

A szokásos előállítási módok szerint a fémet, a fém-hidridet vagy a fém-oxidot reagáltatják a szükséges mennyiségű szénnel, inert- vagy redukáló atmoszférában.³ A reakcióhőmérséklet rendszerint igen magas, Mo₂C esetén 1500 K feletti. Az így kapott igen alacsony fajlagos felület és kis tisztaság miatt ez a módszer alkalmatlan használható katalizátorok gyártására.

Az iparban már megvalósított módszernek számít a tiszta fémet vagy a fém oxidját reagáltatni széntartalmú gázzal (általában könnyű szénhidrogénnel) magas hőmérsékleten. Az előbb említett probléma azonban továbbra is fennáll, azaz az így kapott katalizátor kis fajlagos felületű lesz, ráadásul ez a felület felesleges szénnel is borítódik.

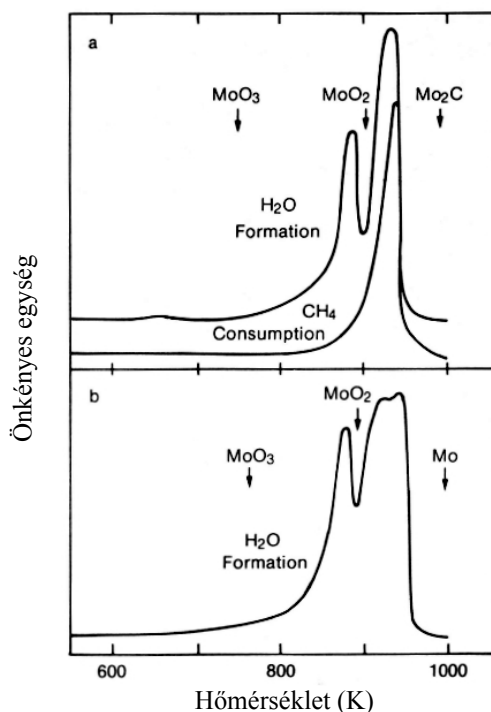
Másik szintézismódszer a kémiai párologtatás és lecsapás, amelynek során gázfázisba juttatott fém-halogenidek vagy fém-karbonil prekursorok valamilyen hidrogén, szénhidrogén vagy inertgáz tartalmú atmoszférában történő reakció során klasztereket képeznek, majd egy adott felületre kondenzálódnak. Ezzel az eljárással 20 - 60 m²/g fajlagos felületű molibdén-karbidot és molibdén-oxikarbidot lehet előállítani.⁴

Nem sokkal később kidolgozták azt a szintézistechnikát is, amely egyszerűbb módon is képes volt nagy fajlagos felületű hexagonális Mo₂C előállítására.⁵⁻⁷ A kiindulási

anyag a MoO_3 volt, amelyet CH_4/H_2 gázelegyen tartva fokozatosan fűtöttek fel magasabb hőmérsékletekig. Így 51 és $220 \text{ m}^2/\text{g}$ közötti fajlagos felületű katalizátorokat tudtak gyártani, de továbbra is fennállt a felületen maradt polimer szén problémája.

Polimer szén elnevezés alatt olyan amorf, grafitos, kokszos vagy egyéb módon aggregált szén-képződményeket értünk, amelyeket meg kell különböztetnünk attól a karbidos, atomos széntől, amely a Mo_2C tömbi fázisában vagy a felületén található.⁸ Elektron spinrezonancia (ESR) spektroszkópiával és Auger-elektron spektroszkópiával (AES) a WC esetén már korábban kimutatták a felületen lévő polimer szenet a karbidos szén és a wolfram mellett.⁹

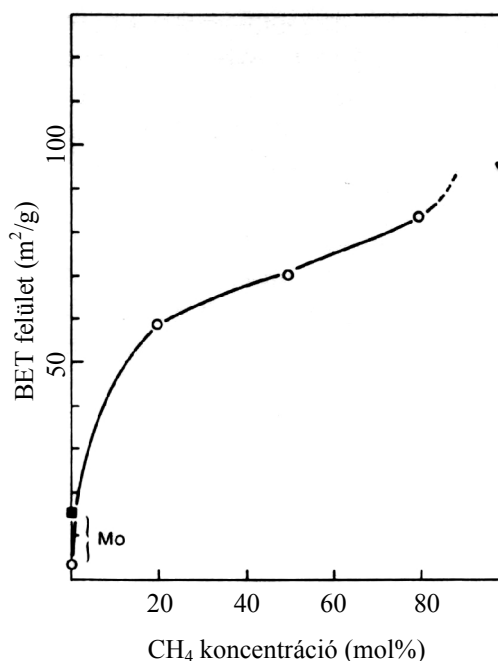
Boudart és munkatársai tökéletesítették az általuk kitalált módszert.⁷ Kiindulási anyagként továbbra is a kis fajlagos felületű MoO_3 -ot választották, amelyet különböző összetételű CH_4/H_2 gázelegyekkel karbidizáltak hőmérséklet programozott reakció (TPR) segítségével. Kísérleteik során megvizsgálták a felfűtés sebességének, a végső hőmérsékletnek, a reaktáns gázelegy áramlási sebességének, és a CH_4/H_2 arány változtatásának hatását a keletkező karbid fajlagos felületére, a rajta maradt polimer szén mennyiségére és a minta katalitikus aktivitására egy választott tesztreakció segítségével.



1. ábra. MoO_3 minta (a) 20% CH_4/H_2 gáz-áramban történő karbidizálása és (b) H_2 -áramban végzett redukciója során felvett TPR-görbék.

Az 1. ábrán az előállítás során alkalmazott TPR közben a katalizátort elhagyó gázelegy folyamatos gázkromatográfiás analízise során kapott görbék láthatók, amelyek alapján jól elkülöníthetőek az egyes redukciós lépések lejátszódásához szükséges hőmérséklettartományok. Hidrogén jelenlétében a redukció során a MoO_3 -ból MoO_2 lesz, ami végül fém Mo-né redukálódik. Metán jelenlétében a második lépés megváltozik, s a MoO_2 -ból Mo_2C képződik, miközben jelentős metánfogyás észlelhető.

Megállapították, hogy a maximális hőmérsékletet a lehető legalacsonyabbnak kell választani, mert így csökkenthető a felületi migráció, amelynek eredményeként egyre nagyobb szemcsék képződnek, csökkentve a fajlagos felületet. Ugyancsak kedvező a kis felfűtési sebesség alkalmazása, de túl lassú felfűtés szintén az agglomerizációnak kedvez. Ügyelni kell arra is, hogy ne legyen lehetőség fémes köztitermékek kialakulására, mert a fémszigetek a karbid-szigetekenél lényegesen nagyobb agglomerizációs hajlammal rendelkeznek.

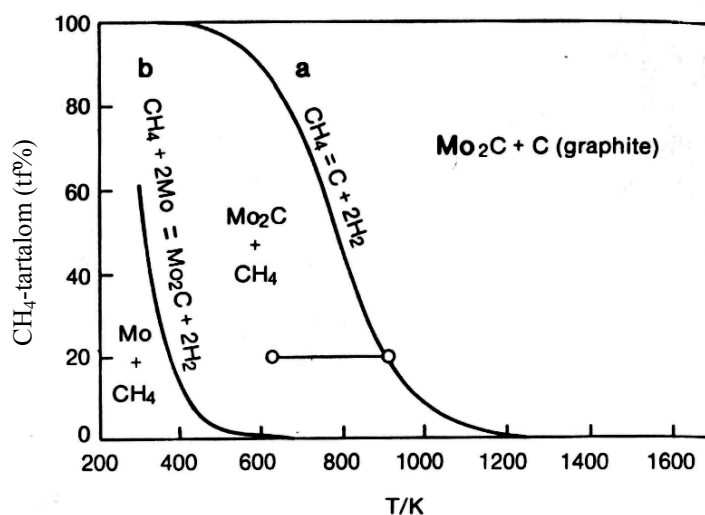


2. ábra. Mo_2C minták fajlagos felülete a TPR során alkalmazott CH_4/H_2 reaktáns gázelegy metán-koncentrációjának függvényében.

A karbidizálás folyamata egyfajta kinetikai versengésnek tekinthető a tömbi fázisból távozó oxigén kifelé áramlásával párhuzamos szénbeépülés, és a részecskeméret növekedése között. Kellően magas metánkoncentráció esetén a szénatomok diffúziójának sebessége elég nagy ahhoz, hogy a karbidfázis kialakulhasson a fémes fázis megjelenése nélkül. A 2. ábrán látható, hogyan nőtt a fajlagos felület a reaktáns gázelegyben lévő

metán koncentrációjának növelésével. Kis metánkoncentráció alkalmazása esetén a karbidfázis mellett megjelenik a fémes molibdénfázis is, ami a fentebb leírtak miatt a fajlagos felület csökkenését eredményezi. Természetesen később ez a fémes fázis is karbidizálódik, de a fajlagos felület már nem fog tovább növekedni. Magas metánkoncentráció esetén a molibdén-oxidban lévő oxigén szén-monoxid, szén-dioxid és víz formájában távozik a redukció során.

A felületen képződő polimer szén képződéséhez vezető folyamatok termodinamikai egyensúlyának hőmérséklet és metán koncentráció függése a 3. ábrán látható. Sajnos, a valódi helyzet nem ennyire egyszerű; elképzelhető, hogy létezik olyan reakcióút, amely irreverzibilis módon borítja a felületet polimer szénnel, tehát az egyensúlyi tartományok nem biztos, hogy helytállóak. Másodszor, a karbidizálás során a metán \leftrightarrow grafitos szén egyensúlyi görbe mutatja meg azt a metánkoncentrációt, amelynél a polimer szén képződése elkerülhető. Magas hőmérsékleten azonban ez a koncentráció igen alacsony és szénhiány léphet fel, ami a fentebb leírtak szerint kis fajlagos felületet eredményez. Az egyensúlyi reakciók sztöchiometriája alapján azonban látható, hogy a nyomás növelése az egyensúlyi görbéket a magasabb hőmérséklet felé tolja el. Így a nyomás növelésével megoldható a szén mennyiségéből adódó anyag-transzport probléma, hiszen nagyobb nyomáson nagyobb metán-koncentráció tartozik az egyensúlyi görbéhez ugyanazon a hőmérsékleten.



3. ábra. Egyensúlyi görbék a (a) $C(\text{grafit}) + 2 H_2 = CH_4$ és (b) $Mo_2C + 2 H_2 = 2 Mo + CH_4$ reakciókra légköri nyomáson. A termodinamikai adatok forrását az irodalomjegyzékben tüntettem fel.¹⁰

Ha a kísérleti körülményeink olyanok, hogy nem kerülhető el a Mo₂C felszínének polimer szénnel való borítása, akkor a felületi szén eltávolításáról utólag kell

gondoskodnunk. Ugyanez a helyzet áll elő akkor is, ha az előállítás során nagyobb metán-koncentrációt választunk, amely csökkenti a fém Mo fázis kialakulását, de növeli a felületen vagy a pórusokban lerakódó szén mennyiségét.

A főleges szén eltávolítására izoterm hidrogénes aktiválást javasoltak. A kezelés során követve a katalizátorágyon keletkező metán mennyiségét, megállapították, hogy a legnagyobb metán koncentráció eléréséig nő a fajlagos felület és a CO kemisorpció helyek száma, amely azt bizonyítja, hogy a felületet borító és a pórusokat elfedő polimer szén távozik a rendszerből. További hidrogénezés azonban már kedvezőtlen hatást gyakorol a rendszerre. A hidrogénes kezelés szénlerakódás mentes molibdén-karbid mintákon is káros hatású volt.

Érdemes megjegyezni, hogy a molibdén-karbid esetében a felületet borító polimer szén hidrogénezése autokatalitikus folyamat, amire a képződött metán mennyiségének időbeli változásából következtettek. A katalitikus centrumok hidrogén hatására alakulnak ki a kezdeti néhány perces indukciós periódusban. A hidrogénezés során keletkező széntartalmú termékek képződési sebessége kezdetben egyre gyorsabban nő, majd egy maximum után csökkenni kénytelen, hiszen elfogy a felületi polimer szén. A Mo_2C a Pt-hoz hasonlóan jó katalizátora a tömbi szén hidrogénezésének.¹¹

Az átmenetifém karbidok számos reakcióban kiváló katalizátornak bizonyultak. Többek között a legfontosabb területek, amelyeken sikeresen alkalmazták őket a hidrodesszulfurálás (HDS), a hidrogénezési és dehidrogénezési reakciók, a Fischer-Tropsch szintézis, a szénhidrogének izomerizációja vagy a metán oxi-reformálása.¹²⁻¹⁶ Egyre nagyobb figyelmet fordítottak a nagy fajlagos felületű karbidok előállítására, és egyre több eljárás született a katalitikus céloknak megfelelő fajlagos felületű ($30 \text{ m}^2/\text{g}$ -nál nagyobb) karbidok gyártására.¹⁷ Néhány újabb előállítási mód mellett a leggyakrabban alkalmazott módszer azonban továbbra is a Boudart és munkatársai által kifejlesztett eljárás maradt, a fém-oxidok szénhidrogénekkel (általában metánnal) történő hőmérséklet programozott reakciója.^{5,6,18}

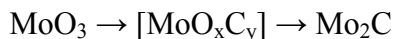
Az eljárás egyik módosítása Ranhotra és munkatársai nevéhez fűződik.¹⁹ Ők a MoO_3 -ot először hidrogénáramban fémmé redukálták egy magas hőmérsékletű hőmérséklet programozott redukció segítségével, majd lehűtve levegőre kivéve porrá őrölték. Ezután egy izoterm redukciót követően TPR módszerrel CH_4/H_2 eleggyel végezték el a karbidizálást. A TPR-t lényegesen kisebb áramlási sebességgel és magasabb metántartalmú reaktáns gázeleggyel végezték. A felfűtés sem folyamatosan történt, hanem több óráig tartó izoterm lépcsőket alkalmaztak, lényegesen megnövelve ezáltal az

előállítási időt. Az így nyert karbid fajlagos felülete $6 - 8 \text{ m}^2/\text{g}$ között változott, amit utólagos karbidizálással $28 \text{ m}^2/\text{g}$ -ig sikerült növelni.

Ugyanebben a dolgozatban bemutatnak egy másik előállítási módot is, amely a szintén Boudart által leírt Mo_2N előállításán keresztül történik.^{5,6} Első lépésként a MoO_3 -ot NH_3 áramban redukálták magas hőmérsékletű TPR segítségével, majd a mintát szobahőmérsékletre hűtötték. Ezután egy újabb TPR következett, amit a klasszikus metán/hidrogén eleggyel végeztek 973 K -ig. A fajlagos felület $140 \text{ m}^2/\text{g}$ volt, ami igen jó eredménynek számít. Ez a változtatás sikeresebbnek tekinthető, mint az előző, de az így kialakult karbid szerkezete nem hexagonális, hanem lapcentrált köbös lett, ami alig rendelkezik katalitikus aktivitással.

Az eredeti Boudart féle eljárás másik, lényegesen sikeresebb módosításában a metánt, mint reaktánst, egy reakcióképesebb szénhidrogénre, etánra cserélve nagyobb fajlagos felületű karbidot sikerült előállítani.^{20,21}

Green és munkatársai részletesen összehasonlították a klasszikus metános, és az újabb etános előállítási módszereket.²² Az etánnal végzett TPR-t alacsonyabb szénhidrogén koncentrációval végezték és a reakció maximális hőmérséklete is alacsonyabb volt, mint a metános módszernél. Az így előállított karbid fajlagos felülete lényegesen nagyobb, $174 \text{ m}^2/\text{g}$ lett. Az előállítás során felvett TPR-görbe ezúttal csak egy lépcsőben lejátszódó karbidizálási folyamatot mutatott, míg a CH_4/H_2 eleggyel végzett méréseknél két lépcsőben történt meg a redukció, mint azt az *1. ábrán* láthattuk is. Ez azt jelenti, hogy etánnal végezve a karbidizálást a reakció más mechanizmus szerint játszódik le. Oyama és munkatársai nióbbium-oxiddal végzett kísérleteik során azt találták, hogy a karbidizálás során egy köztes oxi-karbid szerkezet alakult ki, amely folyamatos átmenetet jelent az oxid és a karbid fázis között, s ezáltal a termogravimetriás vagy TPR mérésekkel csak egy reakciólépést lehet kimutatni.²³ Ugyanez a helyzet áll elő a molibdén-karbid etánnal történő előállítása során is:



Ledoux és munkatársai is megerősítették ezt az eredményt, amikor magasabb szénatomszámú szénforrással végezték a molibdén-oxid karbidizálását.^{24,25} normál-hexánt használva reagens gázként 623 K -en alakul ki a molibdén-oxi-karbid fázis, míg a molibdén-karbid fázis létrejötte valamivel magasabb hőmérsékleten, 673 K -en indul meg.

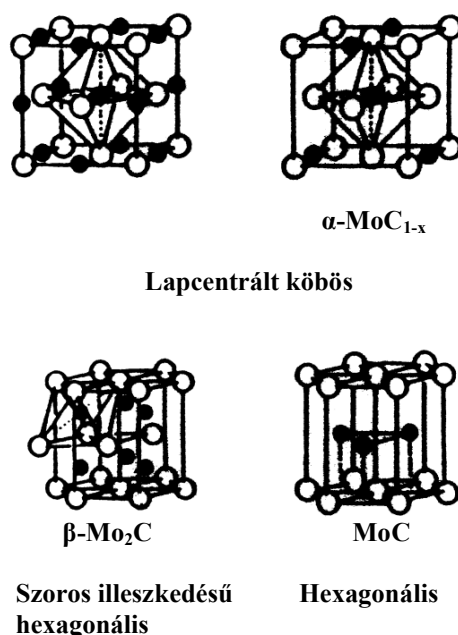
Az eddigi tapasztalatok szerint a karbidizálási folyamatra nincs jelenős hatással a hordozó, függetlenül annak anyagi minőségétől. Ennek megfelelően a hordozós Mo_2C

tartalmú katalizátorok előállítására az előzőekben leírt bármely módszer alkalmasnak bizonyult. A tiszta karbid előállítása során választott alapanyagot tehát fel kell vinni a megfelelő hordozóra, majd a karbidizálást ezzel a hordozott kiindulási anyaggal elvégezve jutunk a megfelelő karbidhoz.

I. 2. 3. Mo₂C szerkezete

A fajlagos felület nagysága mellett a karbid szerkezete szintén nagyon fontos szempont a katalitikus aktivitása tekintetében.

Háromféle molibdén-karbid szerkezet létezik (4. ábra). A fématomok elhelyezkedését tekintve ezek a szerkezetek a következők: szoros illeszkedésű hexagonális (*hcp*), lapcentrált köbös (*fcc*) és hexagonális (*hex*).^{26,27} A szénatomok intersticiális helyzetben helyezkednek el a fématomok által meghatározott kristályrácscon belül.^{28,29} Általánosságban elmondható, hogy a szénatomok a legnagyobb terjedelmű intersticiális helyeket töltik ki, vagyis az *fcc* és a *hcp* formáknál oktaéderes elrendeződésűek, míg a hexagonális szerkezeten belül trigonális prizma szerkezetet alakítanak ki.



4. ábra. Különböző molibdén-karbid szerkezetek.
C-atom: ●; Mo-atom: ○.

Egyik összefoglaló közleményében Oyama megállapította, hogy az átmenetifémek karbidjainak és nitridjeinek szerkezetét alapvetően két faktor határozza meg, az egyik a

geometria, a másik pedig az elektronszerkezet.²⁸ A geometriai faktor Hägg empirikus szabályán alapul, amely szerint az intersticiális komponens valamilyen egyszerű szerkezetet fog felvenni (pl. *fcc*, *hcp* vagy hexagonális), amennyiben a nemfémes és a fémes komponensek atomsugarainak aránya kisebb mint 0,59.³⁰ Ez a kritérium az átmenetifémek IV - VI mellékcsoportjára fennáll, s így a Mo₂C-ra is igaz. Ezek a karbidok és nitridek tehát egyszerű kristályszerkezetet mutatnak, ezek a struktúrák azonban különbözni fognak a bennük lévő fém tiszta állapotában meglévő szerkezettől. A fém Mo szerkezete például egyszerű köbös (*bcc*), míg a stabilis karbidjának (Mo₂C) szerkezete szoros illeszkedésű hexagonális (*hcp*), stabilis nitridje (Mo₂N) pedig lapcentrált köbös (*fcc*). A szerkezet megváltozik a kiindulási fém szerkezetéhez képest, s ennek a változásnak az elektronszerkezeti faktor a magyarázata. Az Engel-Brewer elmélet szerint a fém vagy a többfémes ötvözet szerkezetét az *s-p* elektronszám határozza meg.^{31,32} Ez azt jelenti, hogy ahogyan nő az elektronszám az *s-p* pályákon, úgy alakul át a szerkezet *bcc*-ről *hcp*-re majd *fcc*-re. A karbidok és a nitridek esetében a nemfémes alkotó *s* és *p*-pályáinak elektronjai, valamint a fém *s*, *p* és *d* pályán lévő elektronjainak hibridizációja fogja meghatározni a vegyületükben kialakuló *s-p* elektronszámot. Ennek megfelelően az *s-p* elektronszám a kiindulási fémekben lesz a legkisebb, majd a karbidon át a nitridben a legnagyobb, s ennek eredményeként változik a szerkezet is a fém Mo-ból (*bcc*) kiindulva a Mo₂C-on (*hcp*) át a Mo₂N-ig (*fcc*). Ugyanez a tendencia figyelhető meg a IV - VI mellékcsoport átmenetifémjei, valamint azok karbidjai és nitridjei között is.

A klasszikus, Boudart féle előállítási módszerrel szoros illeszkedésű hexagonális molibdén-karbid, az úgynevezett β -Mo₂C készíthető el, de ugyanezt a szerkezetet szolgáltatja bármelyik szénhidrogénnel végzett TPR módszer, vagy a Ranhotra és munkatársai által alkalmazott fém-molibdénre történő redukáláson keresztül végzett karbidizálás is.

Ranhotra másik módszere, amely a Boudart féle Mo₂N előállítást vitte tovább egy újabb TPR-rel, lapcentrált köbös szerkezetű molibdén-karbidot eredményezett, az úgynevezett α -Mo₂C-ot.

Az eddigi vizsgálatok alapján a szénhidrogének hidrogénezési és dehidrogénezési reakcióiban a β -Mo₂C hatékony katalizátornak bizonyult, miközben az α -Mo₂C szinte teljesen inaktívan viselkedik.

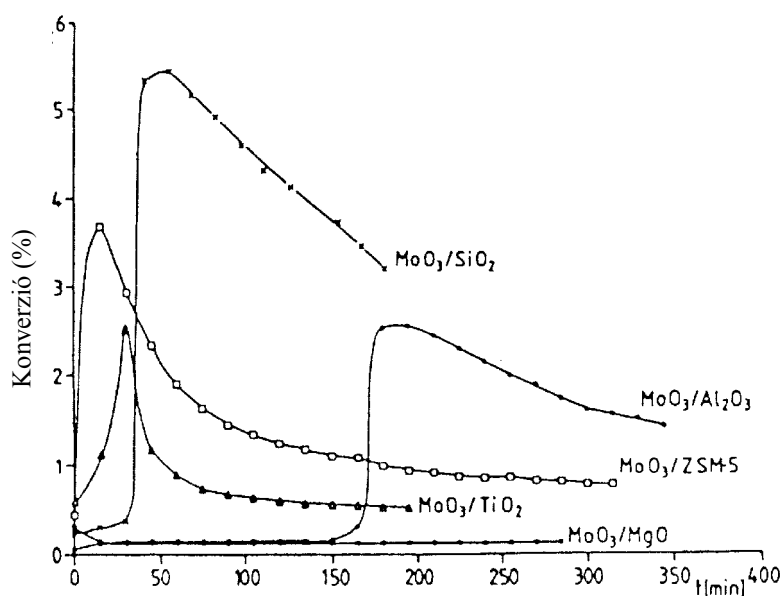
I. 2. 4. Kis szénatomszámú szénhidrogének átalakítása Mo_2C alapú katalizátorokon

Sinfelt és Yates volt az első, aki felhívta a figyelmet a Mo_2C katalitikus hatékonyságára.³³ Kísérleteik során hordozó nélküli Mo katalizátoron az etán hidrogenolízisének aktivitása 5 óra reakcióidő alatt hatvanszorosára nőtt. A reakció után a használt katalizátor vizsgálata kimutatta, hogy annak felszínén Mo_2C képződött, és ez az átalakulás fokozatosan áterjedt a minta belsejébe, a tömbi fázisba is. Később Koyima³⁴ és Boudart³⁵ is megerősítette ezt a feltevést, miszerint a képződött karbidréteg a felelős a katalitikus aktivitásért. Ezeken az eredményeken felbuzdulva egyre több reakcióban tesztelték a Mo_2C , és a hasonló aktivitással rendelkező Mo_2N alapú katalizátorokat. Az új katalizátor hatékonynak bizonyult számos ipari reakcióban is. Néhány fontos eljárás a teljesség igénye nélkül: a CO metánná történő hidrogénezése,³⁶⁻³⁹ olefinek hidrogénezése,⁴⁰ szénhidrogének reformálása,⁴¹⁻⁴³ ammónia szintézis,^{34,44} szén-monoxid katalitikus oxidálása⁴⁵ és NO redukciója.^{46,47}

A metán oxidatív kapcsolása széles körben kutatott, jól ismert eljárás.^{48,49} Számos katalizátoron próbálkoztak a metán nem oxidatív körülmények között történő átalakításával, magasabb szénatomszámú telített vagy telítetlen szénhidrogénekké és aromás vegyületekké. Pt fémek alkalmazása esetén azonban a metán aktiválásán túl a teljes dehidrogénezés lett a fő folyamat, amely során nagy mennyiségű hidrogén és felületi szén képződött, s csak kisebb mennyiségben keletkezett etán.⁵⁰⁻⁵³ A felületen képződött legreaktívabb szén hidrogénnel kezelve nagyobb szénatomszámú szénhidrogének és aromás vegyületek képződését figyelték meg.⁵⁴⁻⁵⁷ Ugyanezen termékek képződését tapasztalták, ha fém rezet adalékoltak a SiO_2 hordozós Rh katalizátorhoz.⁵⁸ A Rh-on aktivált metánból keletkezett $-\text{CH}_x$ fragmentek a rézre vándoroltak át, s itt játszódott le a kapcsolódási reakció.

Hasonló vizsgálatokat végeztek $\text{MoO}_3/\text{ZSM-5}$ katalizátoron is, ahol azt tapasztalták, hogy mindenféle adalékolás nélkül a metán közvetlenül aromás termékekké alakítható. Wang és munkatársai 100 %-os benzol szelektivitást értek el 7,2%-os metán konverzió mellett,^{59,60} habár ezt az eredményt másoknak nem sikerült megerősíteniük. Solymosi és munkatársai ugyanezen a katalizátoron 973 K-en 2 – 6 % metán konverzió mellett 61 – 75 %-os benzol szelektivitást értek el.⁶¹ A reakció vizsgálata során egy kezdeti indukciós periódust tapasztaltak, amelyben a redukív gázelegy hatására a hordozón lévő Mo^{6+} alacsonyabb oxidációs állapotba került, és nagyobb mennyiségű szénlerakódás is

történt. XPS vizsgálatokkal kimutatták, hogy a metán nemcsak egyszerűen redukálta a molibdén-oxidot, hanem molibdén-karbid kialakulását is eredményezte.⁶² Vizsgálataikat más hordozón is elvégezték, s azt tapasztalták, hogy a metán közvetlen átalakítása benzollá nemcsak a $\text{MoO}_3/\text{ZSM-5}$ katalizátoron történik meg, hanem lejátszódik a $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ és a $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ rendszerek esetében is. Az indukciós periódus időtartama nagymértékben függött a választott hordozótól (5. ábra). Hasonló eredményre jutottak Wang, Lunsford⁶³⁻⁶⁶ és Iglesias⁶⁷ is.



5. ábra. A metán aromatizációja során tapasztalt indukciós idő függése a hordozó anyagi minőségétől különböző MoO_3 tartalmú katalizátorokon 973 K-en.⁶²

A hordozó nélküli Mo_2C 973 K-en nagyon kis aktivitást mutatott a metán átalakításában.⁶⁸ A konverzió 0,1-0,2 % közötti volt (1. táblázat). Fő reakciót a metán bontása, melynek során hidrogén és felületi szén képződött. A képződött szénhidrogének között az etán szelektivitása volt a legnagyobb. A Mo_2C és a ZSM-5 hordozó fizikai keveréke alig változtatott a katalitikus aktivitáson, és nem gyakorolt hatást a reakció termékösszetételére sem. Jelentős változást akkor tapasztaltak, amikor részlegesen oxidálták a Mo_2C és a ZSM-5 keverékét: 5 - 7 % közötti konverziót kaptak, a szénhidrogének között 70 – 80 %-os szelektivitással benzol képződött. A ZSM-5 hordozóra felvitt nagy diszperzitású MoO_3 katalizátor karbidizálása során keletkezett $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZSM-5}$ hasonlóan aktívnak bizonyult: 85 %-os benzol és 8 %-os toluol szelektivitást számoltak, 5 – 6 % közötti metán konverzió mellett. A feltételezett reakciómechanizmus szerint a $\text{Mo}_2\text{C}-\text{MoO}_2$ rendszer az oxigén hiányának köszönhetően képes aktiválni a

metánt,⁶⁹ és az így képződő -CH_x fragmenteket etiléné kapcsolni. Az etilén a hordozóra vándorol, és a ZSM-5 savas centrumain történik meg az aromatizáció.

Katalizátor	Konverzió (%)	Szelektivitás (%)		
		C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	Aromás
H-ZSM-5	4,4	12	80	8
Mo ₂ C	0,2	-	98	-
Mo ₂ C/ZSM-5	5,7	3	4	93

1. táblázat. A metán átalakulására jellemző adatok különböző katalizátorokon 973 K-es hőmérsékleten, 12 ml/perc-es áramlási sebesség mellett.

Az előző reakciómechanizmus alapján megvizsgálták az etán, mint a metánnál lényegesen könnyebben dehidrogénezhető reaktáns, és a metán aromatizációja során feltételezett köztitermék kölcsönhatását a Mo₂C katalizátorral.⁷⁰ A legfontosabb eredményeket a 2. táblázatban foglaltuk össze. A hordozó nélküli molibdén-karbid katalizálta az etán dehidrogénezését, de aromatizáció egyáltalán nem játszódtott le.

Katalizátor	Konverzió (%)	Szelektivitás (%)			
		CH ₄	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	Aromás
H-ZSM-5	22	20	36	5	31
Mo ₂ C	1	6	90	2	-
Mo ₂ C/ZSM-5	67	49	6	1	37

2. táblázat. Az etán átalakulására jellemző adatok különböző katalizátorokon 973 K-es hőmérsékleten, 12 ml/perc-es áramlási sebesség mellett.

A konverzió lényegesen nagyobb volt, mint a metán esetén: 1 % körül alakult. 90 %-os szelektivitással képződött etilén, de metán, propán és bután is számottevő mennyiségben keletkezett a hidrogén mellett. Hordozóként a H-ZSM-5-öt választották ismét, mivel savas centrumain könnyen játszódhat a dehidrogénezés során keletkezett termékek aromatizációja. Ez a hordozó azonban már önmagában is igen aktívnak bizonyult. 973 K-en 22 %-os etán konverziót mértek, miközben 36 %-os szelektivitással etilén képződött fő termékként. A metán szelektivitása 20 % volt, az aromás termékeké 31 %. A hőmérséklet csökkentésével nőtt a képződött etilén szelektivitás, miközben a benzolé csökkent. A Mo₂C felvitele a H-ZSM-5 hordozóra lényegesen megnövelte annak aktivitását, és kisebb

mértékben bár, de növelte aromatizációs hajlamát is. A konverzió 67%-ra nőtt. Fő termék a metán volt (49 %-os szelektivitással képződött), s ezt követte a benzol és a toluol (29 % illetve 8%), majd az etilén (6 %).

Hasonló megfontolások alapján elvégezték a kísérleteket hordozó nélküli Mo₂C-dal és etilénnel is.^{67,71} de aromás termékeket továbbra is csak kis mennyiségben találtak (3. táblázat). A konverzió 973 K-en 5 % körüli volt, fő termékként etán és bután képződött, míg az aromások szelektivitása mindössze 12 % körül alakult. Hordozók közül a H-ZSM-5 és a SiO₂ hatását vizsgálták meg részletesen. Az etilén aromatizációja tiszta H-ZSM-5 hordozón fontos és jól ismert folyamat,⁷²⁻⁷⁶ amely igen nagy aktivitással, 66 %-os konverzióval és 77 %-os aromás szelektivitással játszódik le 973K-en. A Mo₂C felvitele a H-ZSM-5 hordozóra nem okozott jelentős változást a termékösszetételben, de drasztikusan megnövelte az átalakulás mértékét, s az etilén konverziója 100 %-os lett.

Azonos kísérleti körülmények között a szilícium-dioxid hordozó lényegesen kisebb aktivitást mutatott, de meglepetésre aromás termékek is képződtek rajta. 973 K-en SiO₂-on 11 % körüli etilén átalakulás mellett 17 %-os szelektivitással képződött benzol és toluol, de a fő termék az etán és a bután volt. A Mo₂C/SiO₂ esetén ismét 100 % körüli konverziót sikerült elérni, de a reakció fő iránya ezúttal az etilén teljes elbontása lett. 73 %-os szelektivitással képződött metán, de az aromás termékek szelektivitása is nőtt, közel 25 %-os volt. A megnövekedett aromatizációs hajlamot azzal magyarázták, hogy a molibdén-karbid hatására aktív savas centrumok keletkeztek a SiO₂ hordozó felületén.⁷¹

Katalizátor	Konverzió (%)	Szelektivitás (%)				
		CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	Aromás
H-ZSM-5	66	10	5	8	-	77
Mo ₂ C	5	5	33	17	33	12
Mo ₂ C/ZSM-5	100	33	5	-	-	62
SiO ₂	11	8	25	19	31	17
Mo ₂ C/SiO ₂	100	73	2	-	-	25

3. táblázat. Az etilén átalakulására jellemző adatok különböző katalizátorokon 973 K-es hőmérsékleten, 12 ml/perc-es áramlási sebesség mellett.

Az eddigi eredmények alapján megállapítható, hogy a Mo₂C a felelős a reakció kezdeti lépéséért, vagyis a C-H kötés aktiválásáért, amelynek hasítása során különböző -C_xH_y (általában -CH₂, -CH₃ vagy -C₂H₅) fragmentek, mint köztitermékek keletkeznek a

katalizátorok felületén. Újabb vizsgálatokban ezeknek az átmeneti termékeknek a kémiáját is részletesen tanulmányozták $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}(111)$ felületen, UHV körülmények között, különböző elektronspektroszkópiai módszerekkel.^{77,78} Ezen kísérletek során alacsony hőmérsékleten adszorbeáltattak a molibdén-karbid egykristály felületére olyan molekulákat, amelyek hőmérséklet hatására vagy fotoindukcióval elbonthatók és bomlásuk során a kívánt felületi $-\text{C}_x\text{H}_y$ csoportokat hagyják hátra. Ezek a vegyületek általában a kívánt alkil-csoport halogenidjei, legtöbbször jodidjai. A metil-jodidot például 90 K-en adszorbeáltatják a $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}(111)$ felületen, majd a hőmérséklet emelésével 140 K-en elbontják, és így nyernek a felületen metil-csoportokat.

A CH_3I adszorpciója során kapott legfontosabb megállapítás az volt, hogy a Mo_2C katalitikus centrumain adszorbeált metán aktiválása és bomlása során keletkező felületi $-\text{CH}_3$ csoport nem stabilis a felületen, ezért tovább bomolva $-\text{CH}_2$ csoportokat képez, és ezeknek a csoportoknak a dimerizációja etiléné már magán a karbidon is lejátszódik. Az így képződő felületi etilén ugyanazokkal a tulajdonságokkal rendelkezik, mint a közvetlen etilén adszorpcióval létrejövő felületi forma: stabilis di- σ komplexet képez, amely a hőmérséklet emeléséve felületi etilidinné alakul ($\equiv\text{C}-\text{CH}_3$).

I. 2. 5. Etán oxidatív dehidrogénezése

A kis szénatomszámú alkánok dehidrogénezése széles körben kutatott reakció, hiszen ezzel az átalakulással a földgázban nagy mennyiségben előforduló, ezért viszonylag olcsó alapanyagokból értékesebb és további folyamatok alapjául szolgáló termékek nyerhetők.

A dehidrogénezés végezhető oxidatív és nem oxidatív módon. A nem oxidatív eljárásokra kevesebb figyelmet összpontosítottak, mert ezen eljárások legtöbbje olyan magas hőmérsékletet igényel, hogy ott már az etán termikus krakkolása is jelentős mértékben lejátszódik, rontva ezzel a dehidrogénezés szelektivitását és kitermelését.

Az oxidatív dehidrogénezés az egyik leghatékonyabb út, amellyel az alkánokat telítetlen szénhidrogénekké alakíthatjuk. Nagy előnye az eljárásnak a nem oxidatív módszerekkel szemben, hogy alacsonyabb hőmérsékletet igényel, és lényegesen kisebb mértékű a katalizátorok dezaktiválódását okozó szénlerakódás. Az eljárás azonban nem problémamentes. Legnagyobb gondot az okozza, hogy mellékreakcióként mind a kiindulási telített-, mind pedig a reakciókban keletkező telítetlen szénhidrogének részt vehetnek nem szelektív oxidációs folyamatokban is, amelynek során szén-dioxid és víz

képződik, s így jelentős mennyiségű szénvesztés történik. Mivel a parciális oxidáció exoterm reakció, ezért nagy figyelmet kell fordítani a felszabaduló hő elvezetésére is, hiszen a helyi túlmelegedés a krakkolásnak és egyéb nem kívánt mellékreakcióknak kedvez.

Az etán oxidatív dehidrogénezésének terméke az etilén, s egyben ez az eljárás az etilén gyártásának egyik igen fontos, katalitikus módja is.⁷⁹ Oxidálószerként oxigént használva a MgO hordozós Li katalizátor bizonyult a leghatékonyabbnak.^{80,81} Újabb eredmények szerint igen magas etilén-hozam érhető el a ritkán alkalmazott Ho_2O_3 katalizátoron, különösen BaBr_2 hozzáadása után.⁸²

A hordozós Cr_2O_3 katalizátorok igen aktívnak bizonyultak az olefinok hidrogénezése és izomerizációja, valamint az alkánok dehidrogénezése során. Az etán oxidatív dehidrogénezését hordozós króm-oxid katalizátoron El-Idrissi és munkatársai vizsgálták.⁸³ Murata cirkónium-oxid hordozós króm-oxidot használt.⁸⁴ Oxigént alkalmazva reaktánsként nagy aktivitást tapasztaltak, de az etilén szelektivitása végig alacsony maradt. Ezért az oxigént szén-dioxiddal helyettesítették, s lényegesen kedvezőbb eredményre jutottak: 923 K-en 56 %-os etilén kitermelést értek el, 61 %-os etán konverzió mellett.

Oxigén helyett dinitrogén-oxiddal végezve az dehidrogénezést, növelhető a parciális oxidáció termékeinek szelektivitása a teljes oxidáció termékeinek rovására. Ezen eljárás során a SiO_2 -hordozós MoO_3 , alkáli-molibdát vagy alkáli-vanadát katalizátorok igen hatékonyak bizonyultak.⁸⁵⁻⁹² Ezeken a mintákon az etilén mellett acetaldehid képződését is megfigyelték. Ha a reaktáns gázelegyhez vizet kevertek, akkor a képződő acetaldehid mennyisége jelentősen megnövekedett.

Az oxigén és a dinitrogén-oxid mellett a szén-dioxid is használható oxidatív dehidrogénezésre, bár CO_2 -ot eddig lényegesen kevesebbszer alkalmaztak.⁹³⁻⁹⁶ Nagy előnye, hogy szelíd oxidálószernek minősül, és így szelektívebb oxidációra alkalmas. Liu és munkatársai⁹⁷ fejlesztettek ki egy összetett $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-Mn/SiO}_2$ katalizátorrendszert az $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{CO}_2$ reakció elősegítésére. Tapasztalataik szerint 973 K és 1123 K közötti hőmérséklettartományban 90 – 97 %-os szelektivitással képződött etilén. Az etán konverziója 18 és 69 % között változott a reakció hőmérsékletétől függően.

Longya és munkatársai⁹⁸ Cr-, Mn-, Ni- valamint Cr-, Mn- és La-oxidok keverékét alkalmazták zeolit hordozón. 1073 K-en 58 és 68 % közötti etán konverzió mellett az etilén szelektivitása 80 - 86% körül alakult. Nakagawa és munkatársai számos oxid megvizsgálása után a gallium-oxidot találták alkalmas katalizátornak az etán szén-

dioxiddal történő dehidrogénezéséhez. Eredményeik szerint 923 K-en 19 %-os etilén kitermelés érhető el 95 %-os etilén szelektivitás mellett.⁹⁹

I. 2. 6. Propán átalakítása

A propán reakcióját tiszta, vagy különböző módon adalékolt H-ZSM-5 hordozós katalizátorokon részletesen tanulmányozták.¹⁰⁰⁻¹⁰³ A legfontosabb eredményeket Ono egy összefoglaló közleményben jelentette meg.¹⁰⁴ A propán átalakulása a H-ZSM-5 hordozón 700 K fölött válik jelentőssé. Az elsődleges folyamat a krakkolás mellett az aromatizáció. Az aromás termékek közül benzol, toluol és xilol képződik nagyobb mennyiségben. Zn vagy Ga adagolása a H-ZSM-5 hordozós katalizátorhoz megnöveli a propán konverzióját és az aromás termékek kitermelését.¹⁰⁰

I. 2. 7. Propán dehidrogénezése

A propán dehidrogénezése propilénné igen fontos ipari folyamat, hiszen a propilén az izo-butilén mellett a második legfontosabb petrokémiai alapanyag.

Számos Pt-alapú kétfémes (Pt-Re, Pt-Ge, Pt-Pb, stb.) katalitikus rendszert alkalmaznak a szénhidrogének reformálása során. Legnagyobb gond ezekkel a rendszerekkel a kis élettartamuk. Sn adalékolásával azonban sikerült megnövelni ezen katalizátorok élettartamát, mivel az ón csökkentette a felületen lerakódó szén mennyiségét.^{105,106} Az irodalomban legtöbbször a Pt-Sn rendszert választják modellként a reformálási reakciók során, de a levont következtetések nem vonatkoznak egyértelműen az egyszerű dehidrogénezési reakciókra is. Holmen és munkatársai¹⁰⁷ részletesen tanulmányozták a γ -Al₂O₃ és SiO₂ hordozóra felvitt Pt és a Pt-Sn fémek katalitikus aktivitását a propán dehidrogénezésében. A Pt ugyanolyan kezdeti katalitikus aktivitást mutatott mindkét hordozón, de nagyon gyorsan inaktívvá vált a kokszolódás miatt. Az Sn promotor hatása nagymértékben függött az alkalmazott hordozótól. Az ón kölcsönhatásba lépett a γ -Al₂O₃ hordozóval, aminek eredményeként megnövekedett a Pt diszperzitása és csökkent a lerakódó szén mennyisége is, így a kezdeti nagy aktivitás hosszabb ideig változatlan maradt. A propilén szelektivitása lényegesen megnőtt, amit annak tulajdonítottak, hogy az ón blokkolta a hordozó savas centrumait. A SiO₂ hordozó esetén is megnőtt a Pt diszperzitása és a katalizátor stabilitása Sn hozzáadásának hatására. A kezdeti gyors aktivitáscsökkenés kisebb mértékben ugyan, de továbbra is megmaradt.

Az Al_2O_3 hordozós Pt-Sn katalizátorok esetén a fém és a hordozó között nagyon erős kölcsönhatás alakul ki, ami befolyásolja a katalizátor redukciós tulajdonságait és a stabilitását is, s ezért próbálták az Al_2O_3 -ot más hordozóval helyettesíteni. Alkalmasságuk bizonyult erre a célra a spinell szerkezetű magnézium-aluminát és cink-aluminát is, amelyek mind stabilitásban, mind aktivitásban felülmúlták az Al_2O_3 -ot.¹⁰⁸⁻¹¹⁰ Részletesen megvizsgálták az előállítás hatását a különböző mennyiségű ónnal adalékolt Pt-Sn/ MgAl_2O_4 katalitikus rendszerben a propán dehidrogénezési reakciója során.¹¹¹⁻¹¹³

Régóta ismert, hogy a telített szénhidrogének aromatiszálása során Ga adalékolása a zeolit hordozós fémkatalizátorokhoz jelentősen megnöveli az aromás termékek kitermelését.¹¹⁴ Ezt a hatást annak tulajdonították, hogy a Ga megkönnyíti a H^\cdot gyökök rekombinációját. Kevés közlemény foglalkozik az In illetve Ga adalékolásával módosított Pt/ Al_2O_3 katalizátorok tulajdonságaival a könnyű parafinok dehidrogénezésében.¹¹⁵⁻¹¹⁷ Scelza és munkatársai¹¹⁸ a Ga adalékolás hatását vizsgálták meg a propán dehidrogénezése során Pt/ Al_2O_3 katalizátoron. Tapasztalataik szerint a propilén szelektivitása megnövekedett az adalékolás hatására, míg a katalizátor felület kokszolódása jelentősen kisebb mértékű lett. A Ga hatására alig változott a katalizátor savassága, ugyanakkor a fémes fázis szerkezetében lényeges változásokat történtek. Alacsony redukciós hőmérsékleten (573 K) a Ga mindössze geometriai hatást fejtett ki, míg 773 K-es redukció után blokkolta a Pt centrumokat és módosította elektronszerkezetüket is. Ezek a változások felelősek a katalitikus sajátságok megváltozásáért is.

Ugyancsak széles körben vizsgálták a vanádium tartalmú katalizátorok hatását a propán dehidrogénezésére.¹¹⁹⁻¹²² Megállapították, hogy elsősorban a vanádium-oxid centrumok geometriai szerkezete és a hordozó anyagi minősége befolyásolta a katalitikus aktivitást. A részletes vizsgálatok és a sokféle módszerrel kapott nagyszámú eredmény ellenére továbbra is vitatott a pontos reakciómechanizmus és a szelektív centrumok szerkezete. A titán-dioxid hordozó és a vanádium-oxid közötti erős kölcsönhatás ellenére is nagy diszperzitást tapasztaltak a $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ katalizátor esetén, de az elkészült katalizátor kis fajlagos felületű volt, és magasabb hőmérsékleten könnyen összesült. Ezzel ellentétes viselkedésű a SiO_2 hordozó, amely csak gyenge kölcsönhatásba lépett a vanádium-oxiddal, aminek következtében a hőmérséklet hatására lejátszódhatott a felületi VO_x csoportok agglomerizációja. A V_2O_5 kis diszperzitása ellenére a $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ előnyösebb viselkedést mutatott a $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ -dal szemben, hiszen nagyobb volt a fajlagos felülete és ellenállóbb volt a hőmérséklettel szemben is.¹²³ Érdekes eredményt hozott a két hordozó keverése is, amely során a kedvező tulajdonságok ötvöződtek.¹²⁴

A propán oxidatív dehidrogénezésében is sikeresen alkalmazták a hordozós króm-oxid katalizátorokat.¹²⁵ Takahara és Saito SiO_2 hordozós Cr_2O_3 katalizátor vizsgálata során megállapította, hogy a szén-dioxid jelenléte kedvező hatást gyakorol a propán dehidrogénezésére.¹²⁶

I. 3. Célkitűzés

Munkánkat kettős cél vezérelte. Az etán és a propán dehidrogénezése során keletkező etilén és propilén a vegyipar számára igen fontos alapanyag, ezért minden olyan eljárás, amely az alkánok szelektív dehidrogénezésére alkalmas, nagy érdeklődésre tarthat számot. A hordozós Mo_2C a metán és az etán dehidrogénezése során már aktív hidrogénező/dehidrogénező katalizátornak bizonyultak, ezért érdemes volt megvizsgálni hatásukat a propán dehidrogénezési reakciójában is.

A molibdén-oxid és molibdén-karbid katalitikus rendszer magas hőmérsékleten redukáló vagy oxidáló atmoszférában egymásba kölcsönösen és reverzibilisen átalakítható, ezért enyhe oxidálószer jelenlétében az önmagában redukáló szén-hidrogének oxidatív dehidrogénezésére alkalmasnak tűnt. Kísérleteinkben feltételezésünk helyességét próbáltuk igazolni: hordozós Mo_2C katalizátorokon megvizsgáltuk az etán és a propán oxidatív dehidrogénezését, enyhe oxidálószernek a CO_2 -ot választva.

A másik cél, ami vizsgálatainkat ösztönözte, az volt, hogy kutatócsoportunkban a metán és az etán aromatiszációja kapcsán már részletesen vizsgálták a hordozós Mo_2C katalizátorok aktivitását. Eredményeik szerint az aromatiszációs folyamatok első lépéseként a szénhidrogén adszorpciót követően a Mo_2C aktiválja a C-H kötések, majd ezek hasításával felületi $-\text{C}_x\text{H}_y$ fregmenteket hoz létre. Az etán esetén felületi etilidén, míg a metán esetén felületi metil, majd ezek kapcsolódásával szintén felületi etilidén csoportok alakultak ki a Mo_2C -on. Az adszorbeált etilén a hordozóra vándorolt, s annak savas centrumain aromatiszálódott. Tehát mind a metán, mind pedig az etán esetén az etilénen át játszódott le az aromatiszáció. Ugyanakkor mindkét esetben megfigyelték kisebb mennyiségű propán képződését is. Jelen munkánkkal arra a kérdésre is választ kerestünk, hogy a propán, vagy az adszorpciója során keletkező felületi formája szerepet játszhat-e a metán és az etán aromatiszációjában, vagy csak egy párhuzamosan lejátszódó kapcsolódási reakció során keletkezett.

I. 4. Kísérleti rész

I. 4. 1. Felhasznált anyagok

A hordozó nélküli Mo_2C előállításához Aldrich által forgalmazott MoO_3 -ot használtunk (99,8 %-os tisztaságú).

A hordozós molibdén-karbid készítéséhez ammónium-heptamolibdát (Reanal, 99,5 %-os tisztaságú) vizes oldatával impregnáltuk a hordozókat. Hordozóként a kereskedelmi forgalomban kapható SiO_2 -ot (Cab-O-Sil, fajlagos felület: $200 \text{ m}^2/\text{g}$) és Na-ZSM-5-öt ($\text{Si}/\text{Al} = 55$) alkalmaztuk.

A kísérletek során felhasznált gázok nagytisztaságúak voltak. A vivőgázként használt argon 99,996 %-os, a láng-ionizációs detektor működéséhez szükséges hidrogén 99,999 %-os, míg a reaktánsként alkalmazott etán és propán 99,95 %-os tisztaságú volt. Az ugyancsak reaktánsként alkalmazott szén-dioxid ipari tisztaságú volt, de felhasználás előtt desztillációval tisztítottuk (99,99 %-os).

I. 4. 2. A katalizátorok előállítása

A H-ZSM-5 hordozó előállítása a kereskedelemben kapható Na-ZSM-5-ből történt folyadékfázisú ioncserével: a Na-ZSM-5 katalizátort 863 K-en 2 napig izzítottuk, hogy megszabadítsuk az előállítása során használt szerkezetbiztosító vázanyagoktól. Ezután a Na^+ -formát 1 M-os NH_4NO_3 -oldattal, 333 K-en, keverés közben, négyszer egy-egy napig (naponként dekantálva és 1 M-os NH_4NO_3 -oldattal feltöltve) ioncserével NH_4^+ -formájúvá alakítottuk, majd újabb kalcinálással (863 K-en 5 órán keresztül) H^+ -formájúvá bontottuk. Az így előállított H-ZSM-5 hordozó fajlagos felülete $311 \text{ m}^2/\text{g}$ volt.

Az impregnálás számított mennyiségű hordozóval és ammónium-heptamolibdát oldattal történt 353 K-es melegítés közben. A keveréket folyamatos keverés mellett bepároltuk, a végső beszárítást körülbelül 373 K-en infralámpa alatt végeztük, majd a hordozókra felvitt ammónium-heptamolibdát-ot 873 K-en molibdén-oxiddá bontottuk. A katalizátorok 2 tömeg% MoO_3 -t tartalmazott.

A hexagonális molibdén-karbidot a bevezetőben már említett, Boudart és munkatársai által leírt módszerrel készítettük. A tiszta vagy hordozós MoO_3 -ot 973 K-en félórán keresztül oxigénáramban előkezeltük, majd inert gázzal öblítettük és 773 K-re hűtöttük. Ezután 20 % metánt és 80 % hidrogént tartalmazó gázelegyben 300 ml/perc -es áramlási-sebességgel és 2 K/perc fűtési-sebességgel 1023 K-re melegítettük, majd a

hőmérséklet-programozott reakció utolsó lépéseként 3 órán át 1023 K-en tartottuk. Ezután ismét inert gázzal öblítettük, majd *in situ* mérés esetén a mintát a reakció hőmérsékletére hűtöttük.

Nem *in situ* mérések során a molibdén-karbidot olyan módon kellett tárolnunk, hogy a mintáinkon ne következhesen be irreverzibilis átalakulás. Mivel a Mo_2C magas hőmérsékleten hevesen reagál az oxigénnel (erősen piroforos), ezért inert gázban szobahőmérsékletre hűtöttük, majd ezen a hőmérsékleten 1 % O_2 és 99 % Ar elegyével, 40 ml/perces áramlási sebességgel, 6 - 8 órán keresztül részlegesen oxidáltuk. Ezt a lépést az irodalomban dezaktiválásnak nevezik.

Az így előállított hordozó nélküli, tiszta molibdén-karbid fajlagos felülete $9,6 \text{ m}^2/\text{g}$ volt. A hordozós Mo_2C katalizátorokat a megfelelő hordozós MoO_3 -tartalmú minták karbidizálásával állítottuk elő Boudart és munkatársainak az eljárását követve, a fentebb leírtakkal teljesen azonos módon. A hordozós minták fajlagos felületét nem befolyásolta a MoO_3 karbidizálása.

A katalitikus mérések előtt minden molibdén-karbid tartalmú mintát 873 K-en 120 percen keresztül 40 ml/perces áramlási sebességű hidrogénnel kezeltünk elő a felesleges felületi szén és a dezaktiválás során képződött oxidréteg eltávolítása céljából. Közvetlenül a kísérletek előtt 15 perces argonos öblítést alkalmaztunk.

I. 4. 3. Kísérleti körülmények

A katalitikus reakciókat atmoszféra nyomáson végeztük állóágvas, áramlásos kvarc reaktorban. A reaktor belső átmérője 14 mm, a reagáló gázelegy áramlási sebessége a legtöbb kísérletben 12 ml/perc volt.

A reagáló gázelegeink minden esetben 12,5 térfogat% szénhidrogént tartalmaztak argonban. A szén-dioxidot is tartalmazó elegyekben az argon koncentrációját csökkentettük a CO_2 javára, miközben a szénhidrogén koncentrációja változatlan maradt.

0,5 g katalizátort alkalmaztunk a mérések során. A mintákból pasztillákat nyomtunk, majd ezeket összetörve pasztillatörmelékkel töltöttük meg a reaktorokat. A reaktor holtterét kvarctörmelékkel csökkentettük.

I. 4. 4. Mérési módszerek

A reakciótermékek analízise *Hewlett-Packard 5890 Series II* típusú gázkromatográffal történt. Vivőgázként argont használtunk. A keletkező termékek elválasztására Porapak QS töltetes kolonnát alkalmaztunk sorba kötött hővezetőképességi és lángionizációs detektorokkal. A lángionizációs detektor az éghető anyagok, esetünkben a szénhidrogének analízisére volt alkalmas, míg a nem éghető vagy kevésbé ionizálható gázokat (H_2 , CO , CO_2 , víz) a hővezetőképességi detektorral határoztuk meg. A katalizátorok jellemzését röntgen-fotoelektronspektroszkópiával végeztük (Kratos XSAM 800), míg a katalizátor felületén adszorbeálódott termékek azonosítása Fourier transzformációs infravörös spektroszkópiával történt (Biorad FTS 155).

Többféle módon vizsgáltuk a reakciókban keletkező termékek mennyiségét és minőségét. A legegyszerűbb kísérletekben adott időközönkénti mintavétellel a reakció időbeli változását kísértük figyelemmel, amely a képződött termékek minősége és mennyisége mellett hasznos információkat szolgáltat a katalizátor stabilitásáról és aktivitásáról is.

Sok esetben megvizsgáltuk a hőmérséklet hatását a reakciókra. Ezen méréseink során a hőmérsékletet a legalacsonyabb értékről indulva (ami általában megegyezett az alapmérésünk hőmérsékletével) lépcsőzetesen növeltük, majd újra csökkentettük, ezáltal észrevehettük a hőmérsékletváltozás okozta esetleges irreverzibilis változásokat, hiszteréziseket, amik kétségesé tették volna az eredmények összehasonlíthatóságát.

Hasonló módon jártunk el az áramlási sebesség, vagyis a kontaktidő hatásának vizsgálatakor is. Az alapmérésnél kisebb kontaktidejű tartományt vizsgáltunk lépcsőzetesen növelve majd ismét csökkentve az áramlási sebességet, s közben figyelve az esetleges nem kívánt változásokra. A kontaktidő csökkentése a reakciókban keletkező elsődleges termékek meghatározásában nyújtott segítséget.

Végeztünk hőmérsékletprogramozott deszorpció (TPD) méréseket is. Adott hőmérsékleten a katalizátorra adszorbeáltattuk a reagáló gázt, majd állandó sebességű felfűtés mellett nyomon követtük a deszorpció során keletkező termékek képződését és mennyiségét.

I. 4. 5. Számítások

Az analízisek eredményeként az adott időpillanatban vett mintatérfogatban lévő komponensek anyagmennyiségét határozzuk meg. Ezen értékekből kiszámíthatjuk az i -edik termék képződési sebességét (v_i):

$$v_i[\text{nmol} / \text{gs}] = \frac{n_i \cdot w}{V \cdot 60 \cdot m}$$

ahol n_i az i -edik termék anyagmennyisége a mintatérfogatban (nmol), w a reaktánsgáz áramlási sebessége (ml/perc), V a mintavevő csap térfogata (ml), m pedig a katalizátor tömege (g).

Az etán és a propán konverzióját a reakcióban elfogyott és a kiindulási etán vagy propán mennyiségének hányadosával adjuk meg:

$$\text{Konverzió}[\%] = \frac{n_0 - n_e}{n_0}$$

ahol n_0 a kiindulási etán vagy propán anyagmennyisége (nmol), n_e pedig a reaktort elhagyó, el nem reagált etán vagy propán anyagmennyisége (nmol) a mintavevő csap térfogatában. A kiindulás anyagmennyiségek meghatározásához a reaktáns gázelegyet közvetlenül vezettük be a gázkromatográf mintadagolójába, a reaktor megkerülésével.

A képződött széntartalmú termékek szelektivitását a szén-anyagmérlegből számoltuk. Az i -edik termék szelektivitása (S_i):

$$S_i[\%] = \frac{x_i \cdot n_i}{\sum_i x_i \cdot n_i}$$

ahol x_i az i -edik termékben lévő szénatomok száma, n_i pedig az i -edik termék anyagmennyisége (nmol) a mintatérfogatban.

I. 5. Kísérleti eredmények

I. 5. 1. Etán oxidatív dehidrogénezése

I. 5. 1. 1. SiO₂ hordozó és hordozómentes Mo₂C vizsgálata

A reakció során lejátszódó felületi folyamatok mélyebb megismerése érdekében infravörös spektroszkópiával megvizsgáltuk a Mo₂C/SiO₂ katalizátor és az etán kölcsönhatását. 300 K hőmérsékleten 13 mbar nyomású etánt adszorbeáltattunk a mintánkra 10 percen keresztül, majd evakuáltuk és a hőmérséklet emelésével folyamatosan rögzítettük az infravörös spektrumokat. Gyenge abszorpciós sávokat detektáltunk 1342, 2800 és 2878 cm⁻¹-nél. A sávok intenzitása csökkent a hőmérséklet emelésével, majd 473 K felett mind a három sáv eltűnt. Pt/SiO₂ katalizátoron etán és etilén adszorpcióját vizsgáló dolgozatok adatai alapján ezeket az infravörös abszorpciós sávokat a felülethez kötött etilidin-hez (CH₃-C≡) rendeltük.¹²⁷ A különböző hullámszám értékekhez tartozó rezgések: $\nu_s(\text{CH}_3)$: 2878 cm⁻¹, $2\delta_a(\text{CH}_3)$: 2800 cm⁻¹, és $\delta_s(\text{CH}_3)$: 1342 cm⁻¹. Etilidin képződését figyelték meg etán adszorpciója során Rh/ZSM-5 katalizátoron is.¹²⁸

Megvizsgáltuk a szén-dioxid adszorpcióját Mo₂C/SiO₂ katalizátoron. 300 - 500 K-es hőmérséklettartományban végzett CO₂ adszorpciót követő evakuálás után nem találtunk adszorbeálódott CO₂-ra utaló infravörös sávokat. XPS vizsgálatokat végezve 873 K felett megfigyeltük a Mo₂C részleges oxidációját CO₂ jelenlétében, amit a propán oxidatív dehidrogénezését tárgyaló fejezetben részletesen be fogunk mutatni. A képződött molibdén-oxikarbid 873 K-en etánnal könnyen visszaalakítható molibdén-karbiddá.¹²⁹

Sztöchiometrikus átalakulást feltételezve az etán szén-dioxiddal történő oxidatív dehidrogénezése során egy molekula etán egy molekula szén-dioxiddal reagál el, miközben etilén, szén-monoxid és víz keletkezik:

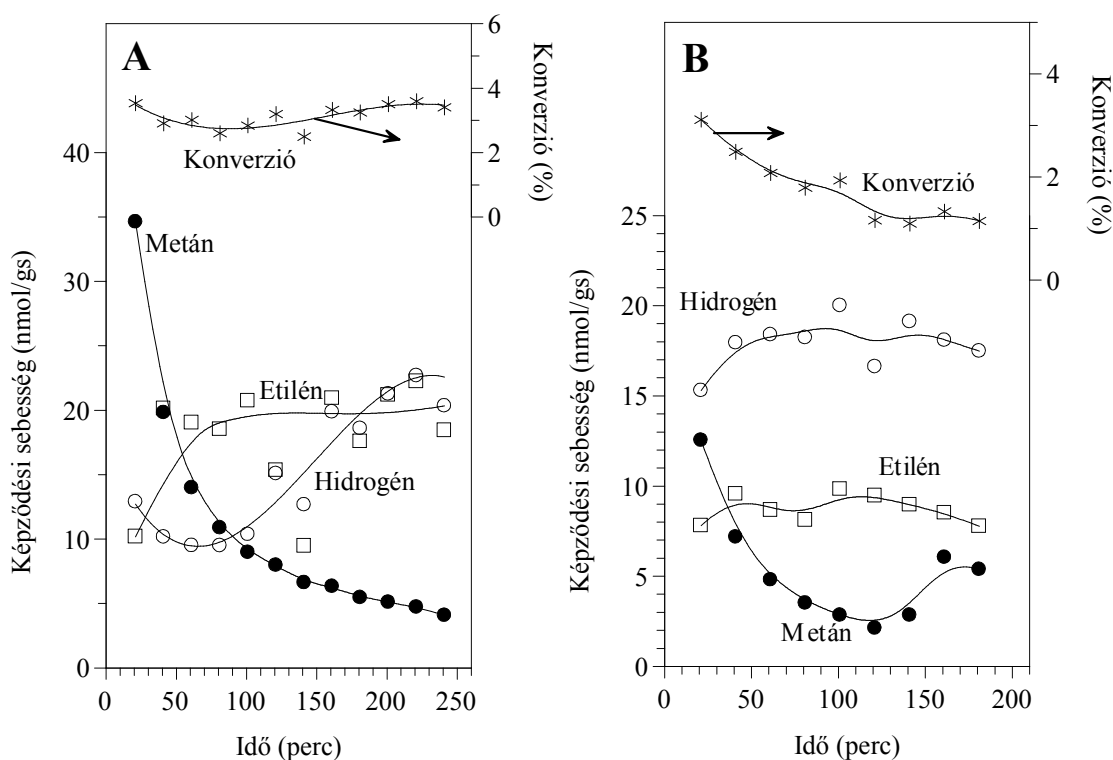


Katalitikus kísérleteinket sztöchiometrikus összetételű gázeleggyel végeztük, amely 12,5 tf% etánt és 12,5 tf% szén-dioxidot tartalmazott argonban. Az áramlási sebesség 12 ml/perc volt.

A dehidrogénezési reakció mellett más folyamatok is lejátszódhatnak (pl. az etán krakkolása, vagy a keletkező etilén dimerizációja), amelyek az etilénen kívül egyéb szénhidrogének képződéséhez vezetnek. A keletkező szénhidrogének képződési arányát szelektivitásukkal adtuk meg. A széntartalmú termékek szelektivitásának számításánál a képződött szén-monoxidot nem vettük figyelembe, mert feltételezésünk szerint a CO szene

a kiindulási szén-dioxidból származik, s nem az etánból. A reaktánsokban és a reakciótermékekben lévő szén mennyiségére vonatkozó anyagmérleg számítások ezt az egyszerűsítést az alkalmazott reakciókörülmények között igazolták. A hőmérséklet emelésével azonban egyre nagyobb szerepet kapott az etán száraz reformálása, amelynek során az etánból is képződik szén-monoxid.

Első lépésként a hordozómentes molibdén-karbid katalitikus aktivitását tanulmányoztuk (6.A. ábra). 873 K-en vizsgálva a reakciót szénhidrogének közül etilén és metán képződését tapasztaltuk. Az etán dehidrogénezésével keletkező etilén képződési sebessége a reakció kezdeti szakaszától eltekintve közel állandó maradt a reakcióidő előrehaladtával (18 - 20 nmol/g·s), míg a C-C kötéshasadással járó metánképződés folyamatosan csökkent (a kezdeti 35 nmol/g·s-ról 4 – 5 nmol/g·s-ra a reakció 240. percére).



6. ábra. Az etán konverziója, valamint a főbb termékek képződési sebessége 873 K-en (A) hordozómentes Mo₂C katalizátoron és (B) SiO₂ hordozón. Az áramlási sebesség 12 ml/perc, a reaktáns gázelegy összetétele: 12,5 tf% C₂H₆ + 12,5 tf% CO₂ argonban.

Hidrogén, víz és szén-monoxid keletkezését is megfigyeltük. A hordozómentes katalizátor önmagában nem bizonyult hatékornak az etán oxidatív dehidrogénezésében: 873 K-en az etán-konverzió 3 – 3,5 % volt, és alig változott a vizsgálat időtartama alatt. A katalizátoron történő szénlerakódásra lehetett következtetni az anyagmérleg számításainkban mutatkozó kisebb szénhiányból.

Hasonló inaktivitást mutatott a tiszta SiO₂ hordozó is (6.B. ábra). Az átalakulás mértéke még kisebb volt: a konverzió folyamatosan csökkent a reakcióidővel, majd 120 perc után 1 – 1,5 % közötti értéket vett fel. Az etilén képződési sebessége nagyon alacsony volt, 10 nmol/gs alatti. Az etilén mellett CH₄, H₂, CO és H₂O képződését figyeltük meg. Számottevő szénlerakódást nem tapasztaltunk a SiO₂ hordozón.

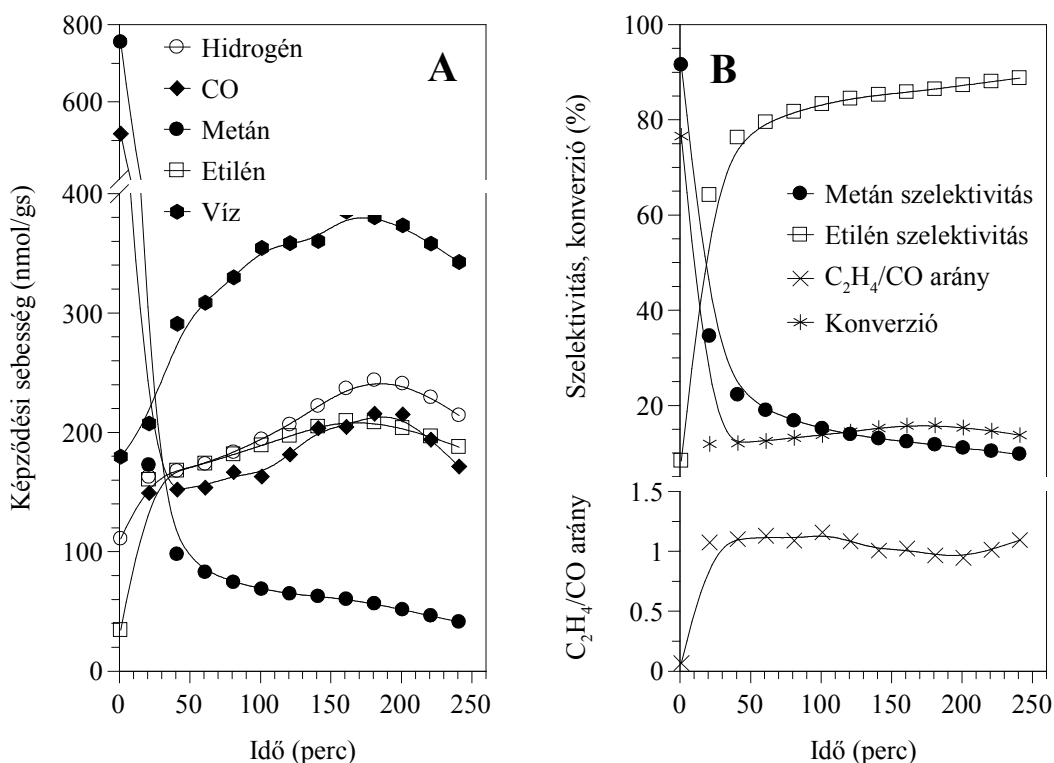
I. 5. 1. 2. Etán oxidatív dehidrogénezése Mo₂C/SiO₂ katalizátoron

Az etán oxidatív dehidrogénezésében a hordozó nélküli molibdén-karbidon, és a szilícium-dioxid hordozón mért igen kis aktivitás után a Mo₂C felvitele a SiO₂ hordozóra drámai változást eredményezett. A reakció fő terméke a hidrogén és a víz mellett továbbra is az etilén és a metán volt, de ezúttal nagyobb szénatomszámú szénhidrogéneket is detektáltunk: nyomokban propán és pentán képződését figyeltük meg, de benzolt is kimutattunk, ami aromatiszációs folyamatok lejátszódására utalt. Az etán szelektív oxidációja során keletkező oxigéntartalmú termékeket, acetaldehidet vagy formaldehidet, nem találtunk.

A 7.A. ábrán a főbb reakciótermékek képződési sebességeit tüntettük fel a reakcióidő függvényében. Kezdetben igen intenzív metánképződést figyelhettünk meg, ami a reakció előrehaladtával folyamatosan csökkent (hasonlóan a hordozómentes karbid esetén tapasztaltakhoz): az első 30 – 40 percben lényegesen nagyobb mértékű volt a csökkenés, mint a reakcióidő további részében. Az első mérési ponttól eltekintve a CO képződési sebessége lassan növekedett a reakció előrehaladtával. A víz, a hidrogén és az etilén képződési sebessége kezdetben gyorsabban, majd egyre lassabban nőtt a reakcióidővel. A keletkezett propán, pentán, és benzol képződési sebessége végig 1 – 2 nmol/gs között változott, ezért ezeket az ábrán nem tüntettük fel.

A kezdetben igen magas, 76 %-os konverzió 13 % körüli értékre csökkent a reakció első 20 percében, majd közel állandó maradt a vizsgált négyórás reakcióidő alatt (7.B. ábra). A képződési sebességek nagyságának és változásának megfelelően alakult a keletkezett szénhidrogének aránya a termékösszetételben. A két legnagyobb mennyiségben képződött szénhidrogén az etilén és a metán volt, de míg az etilén képződési sebessége folyamatosan növekedett, addig a metáné csökkent. A reakció kezdeti szakaszán túljutva az etilénképződés sebessége nagyobb lett a metánképződésénél. Ennek megfelelően 20 – 30 perc elteltével az etilén képződött nagyobb szelektivitással, és szelektivitása folyamatosan nőtt a reakció előrehaladtával, miközben a metán szelektivitása végig

csökkent. A reakció 240. percében a konverzió 14 % volt, az etilén szelektivitása 89 %, a metáné 10 %. A többi szénhidrogén szelektivitása 1 % alatt maradt. A reaktánsokra és a termékekre számított anyagszámleltétel nem mutatott hiányt, tehát jelentős szénlerakódás nem történt a reakció során.



7. ábra. Az etán konverziója, valamint a főbb termékek (A) képződési sebessége és (B) szelektivitása a reakcióidő függvényében Mo₂C/SiO₂ katalizátoron, 873 K-en, 12 ml/perces áramlási sebesség mellett.

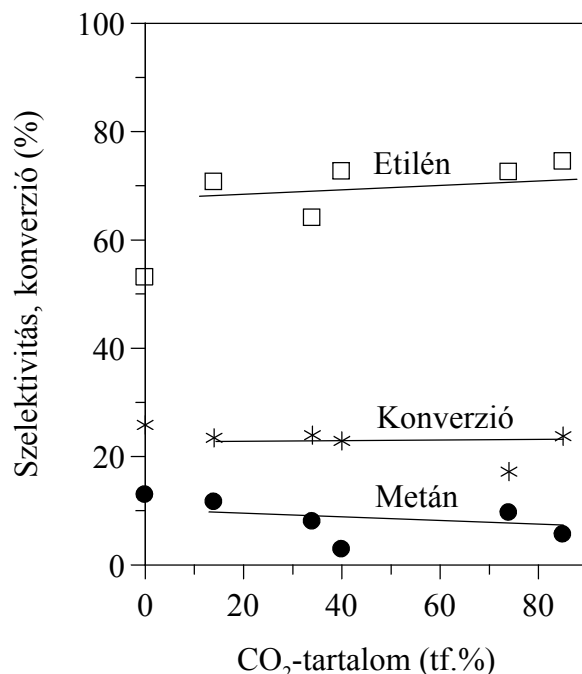
A reaktáns gázelegy összetétele: 12,5 tf% C₂H₆ + 12,5 tf% CO₂ argonban.

Érdemes megemlíteni, hogy a MoO₃/SiO₂ katalizátor 873 K-en igen kis aktivitást mutatott a C₂H₆ + CO₂ reakcióban, a konverzió végig 3 % alatt maradt, s az etilén szelektivitása is csak 25 – 28 % körül alakult. Ugyanakkor a Rh/SiO₂ aktív katalizátornak bizonyult, de az oxidatív dehidrogénezés helyett a CO és H₂ képződés volt a reakció fő iránya.

A Mo₂C/SiO₂ katalizátor esetén az etilén/szén-monoxid arány 1 közelében alakult, ami megegyezett a sztöchiometrikus reakcióegyenlet termékeinél szereplő együtthatók arányával (7.B. ábra). A víz mennyisége azonban nagyobb volt a vártnál, ami a víz képződésére vezető mellékreakciókra utalt.

A 8. ábra a szén-dioxid koncentrációjának hatását mutatja be a termékösszetételre és az átalakulás mértékére. Az ábra bal oldalán lévő pontok a 12,5 tf% etánnal (CO₂

nélkül) végzett kísérletek eredményeit szemléltetik. Minden kísérletben 12,5 tf% etánt használtunk. A számított mennyiségű etán és CO₂ összekeverése után argonnal állítottuk be a végleges összetételt.



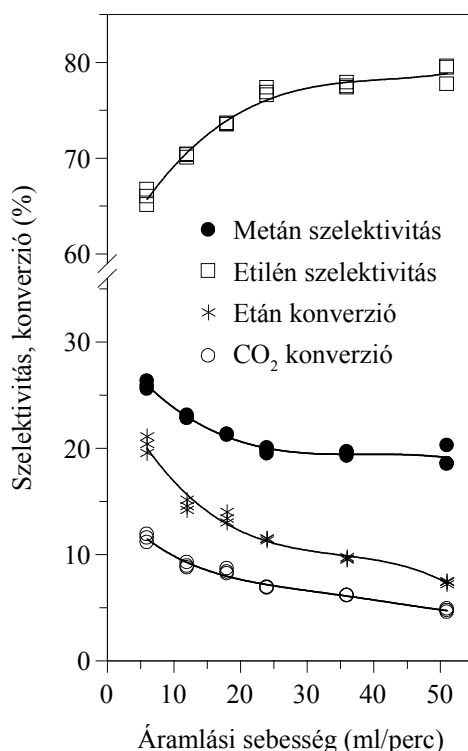
8. ábra. A szén-dioxid koncentráció hatása az etán oxidatív dehidrogénezése során keletkezett etilén és metán szelektivitására, valamint a konverzióra 873 K-en, Mo₂C/SiO₂ katalizátoron. A reaktáns gázelegyek összetétel: 12,5 tf% etán, a skálán látható mennyiségű CO₂-dal és argonnal kiegészítve.

Az etán konverziójára nem volt jelentős hatással a szén-dioxid koncentrációjának változása, de a CO₂ jelenléte sem okozott lényeges változást a tiszta etánnal végzett mérésekhez képest. A metán szelektivitása enyhén csökkent a növekvő CO₂ tartalommal, miközben az etiléne enyhén nőtt. Jelentős változás az etilén szelektivitásában volt a szén-dioxid jelenléte nélkül végzett mérésekhez képest. Tiszta etán dehidrogénezésénél 52 %-os szelektivitással keletkezett etilén, míg az etán CO₂-vel történő oxidatív dehidrogénezése során 68 – 70 %-os szelektivitást mértünk.

Függetlennek bizonyult a képződött etilén és szén-monoxid aránya is a reaktáns gázelegyenben lévő CO₂ mennyiségétől. Megállapíthatjuk tehát, hogy 873 K-en a szén-dioxid parciális nyomásának a sztöchiometrikus összetétel szerinti érték fölé emelése, vagyis a CO₂ feleslegben történő alkalmazása, nem volt jelentős hatással az etán átalakulására.

A reaktáns gázelegy áramlási sebességének növelésével, vagyis a kontaktidő csökkentésével, folyamatosan csökkent az etán és a szén-dioxid konverziója (9. ábra),

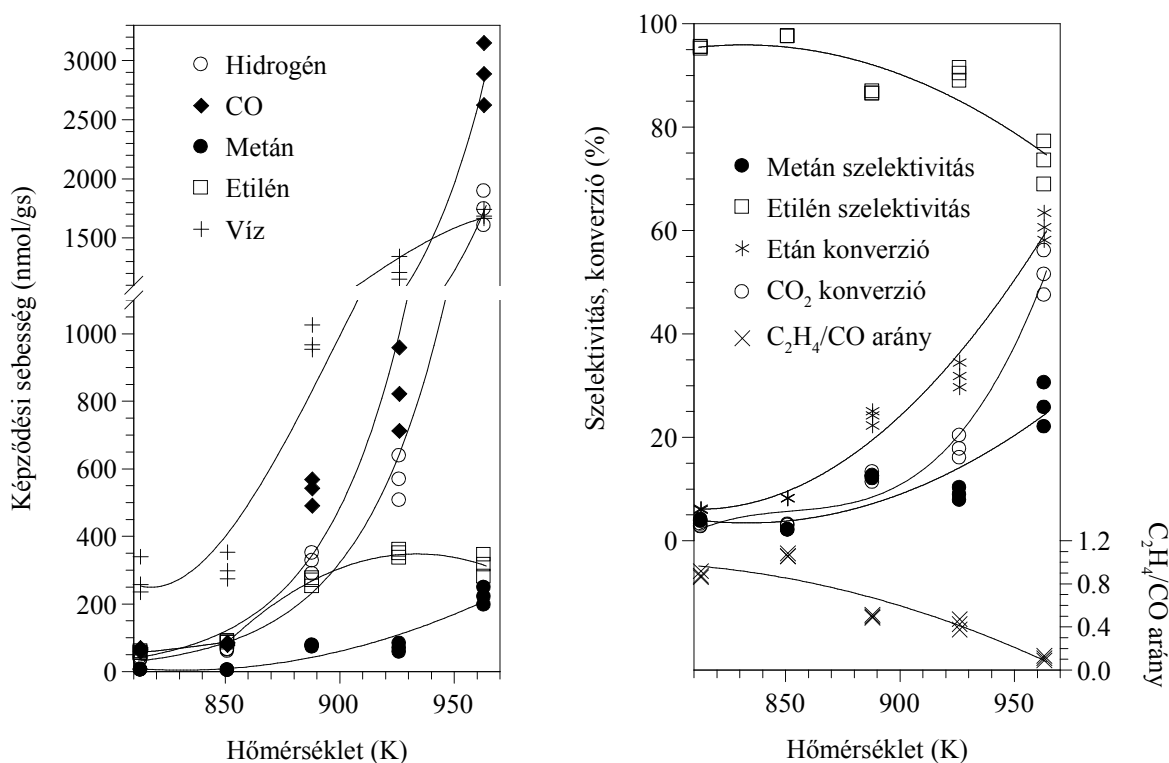
miközben a hidrogén, a szén-monoxid és az etilén képződési sebessége folyamatosan növekedett. Az etilén szelektivitása nőtt az áramlási sebesség növelésével, 78 - 80 %-os szelektivitást értünk el 40 – 50 ml/perces áramlási sebességet alkalmazva, de az etilén kitermelése (a konverzió és az etilén szelektivitás szorzata) közel állandó maradt. A metán szelektivitása ellentétesen változott, vagyis csökkent az áramlási sebesség növelésével. A nagyobb szénatomszámú termékek, a propán, a pentán és a benzol képződése még inkább visszaszorult a kontaktidő csökkentésével, majd nagyobb áramlási sebességeknél teljesen megszűnt.



9. ábra. Az áramlási sebesség hatása az etán oxidatív dehidrogénezése során keletkezett etilén és metán szelektivitására, valamint a konverziókra 873 K-en Mo₂C/SiO₂ katalizátoron.
A reaktáns gázelegy összetétele: 12,5 tf% C₂H₆ + 12,5 tf% CO₂ argonban.

A hőmérséklet hatását a reakcióra az 10. ábra szemlélteti. Már 800 K-en számottevő aktivitást tapasztaltunk, az etán konverziója 6,0 % körüli volt. A hőmérséklet emelésével folyamatosan növekedve 963 K-en, az általunk vizsgált legmagasabb hőmérsékleten, 60 %-ot ért el. A hőmérséklet növelésével gyors ütemben nőtt a hidrogén, a víz és a szén-monoxid képződési sebessége. Az etilén és a metán képződésére már nem volt ilyen jelentős hatással a hőmérséklet emelése, e termékek képződési sebességei lényegesen lassabban növekedtek. Ennek megfelelően az etilén kezdeti igen magas, 95 % körüli szelektivitása egyre gyorsabban csökkenve 963 K-en már csak 74 % volt.

Ellentétesen változott a másik fő termék, a metán szelektivitása: 4 %-ról 25 %-ra növekedett a hőmérséklet emelésével. A többi széntartalmú termék szelektivitása mindvégig 1 % alatt maradt. A hőmérséklet emelése kezdetben alig gyakorolt hatást a C_2H_4/CO arányra, a sztöchiometria szerinti érték közelében mozgott. 870 – 880 K felett azonban ez az arány egyre inkább a kisebb értékek felé tolódott el.

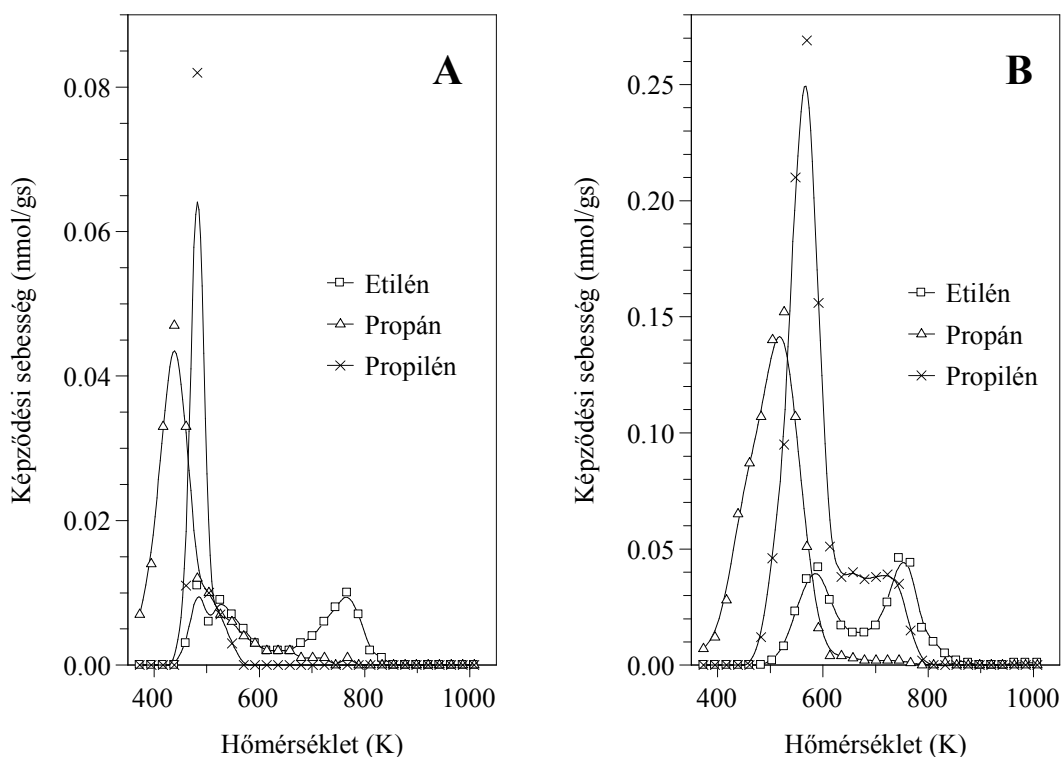


10. ábra. A hőmérséklet hatása az etán konverziójára, valamint a főbb termékek képződési sebességére és szelektivitására Mo_2C/SiO_2 katalizátoron. A reaktánsgáz: 12,5 tf% C_2H_6 + 12,5 tf.% CO_2 argonban, az áramlási sebesség 12 ml/perc.

I. 5. 2. Propán katalitikus dehidrogénezése

I. 5. 2. 1. Propán és a katalizátorok közötti kölcsönhatás

A gázfázisú propán és a szilárd katalizátorok közötti kölcsönhatás vizsgálatához hőmérséklet-programozott deszorpciós (TPD) méréseket végeztünk. A katalizátorokat 373 K-en 10 percen keresztül propán gázáramban tartottuk, majd ugyanezen a hőmérsékleten 30 percig argonnal öblítettük, a gázfázisú szénhidrogén eltávolítása érdekében. Ezután a katalizátorágyat 5 K/perc-es fűtési sebességgel 1000 K-re melegítettük, miközben gázkromatográffal analizáltuk a katalizátor felületéről távozó komponenseket. Eredményeinket a 11. ábra szemlélteti.



11. ábra. 373 K-en végzett propán adszorpciót követő TPD-mérések eredményei (A) H-ZSM-5 és (B) Mo₂C/ZSM-5 katalizátorokon.

A H-ZSM-5 hordozó vizsgálata során 430 K-en kis mennyiségű fizisorbeált propán távozott a felületről. A hőmérséklet emelésével 490 K-en a propán dehidrogénezéséből származó propilén, és krakkolása során keletkező etilén deszorpcióját figyeltük meg, majd 770 K körül ismét etilén deszorpciót detektáltunk (11.A. ábra). Az etilén deszorpciójával párhuzamosan mindkét hőmérsékleten megfigyeltük kisebb mennyiségű metán képződését is. Magasabb hőmérsékleten hidrogént távozott a katalizátorról.

A Mo_2C felvitele a H-ZSM-5 hordozóra hasonló szerkezetű, de lényegesen intenzívebb TPD-görbéket eredményezett (11.B. ábra). A propán deszorpciója nagyobb mértékű volt és magasabb hőmérsékleten játszódott le (510 K), mint a tiszta H-ZSM-5 esetében. A felületet elhagyó etilén és propilén mennyisége is nagyobb volt. A propilén deszorpciója 590 K-re tolódott el, valamint 650 - 700 K-en egy váll is megjelent a TPD görbén. Az etilén első deszorpciós csúcsát szintén 590 K-en észleltük, de a második változatlanul 700 K-en maradt. Az etilén deszorpciójával párhuzamosan kisebb mennyiségű metán képződését is tapasztaltuk.

A hordozó nélküli Mo_2C főleg fiziszorbeálva kötötte meg a propánt, ami a hőmérséklet emelésével távozott a felületről (360 K). Nyomokban propilént is detektáltunk (400 – 500 K között), de kisebb mennyiségben, mint a hordozós mintákon.

TPD méréseink során SiO_2 hordozón nem tudtunk propán deszorpciót kimutatni. Egyéb termékek felületről történő távozását sem észleltük.

A $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ katalizátor esetében is alacsony volt a képződő termékek mennyisége. Elsősorban fiziszorbeált propánt találtunk (390 K), de nyomokban propilén (450 – 700 K közötti tartományban) és magasabb hőmérsékleten etilén képződését is megfigyeltük.

TPD méréseink során a felületről távozott szénhidrogének mennyisége alapján kiszámítottuk az egységnyi tömegű katalizátoron 373 K-en adszorbeálódott propán mennyiségét (4. táblázat).

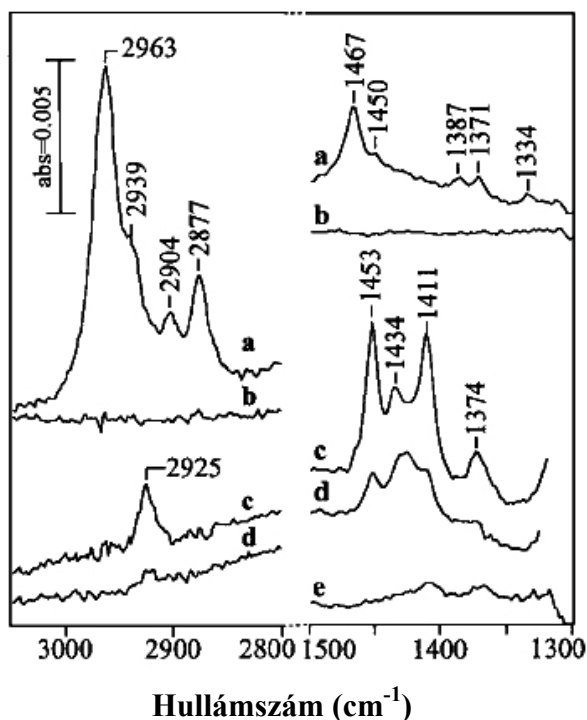
Katalizátor	$\text{C}_3\text{H}_{8(a)}$
Mo_2C	7,2 nmol/g
$\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$	50,4 nmol/g
H-ZSM-5	100,3 nmol/g
$\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZSM-5}$	618,0 nmol/g

4. táblázat. A 373 K-en végzett propán adszorpciót követő TPD mérések során a különböző katalizátorokról távozott szénhidrogének mennyisége propánra átszámítva, egységnyi tömegű katalizátorra vonatkoztatva.

Az adszorbeálódott felületi formák közvetlen azonosítására infravörös spektroszkópiai méréseket végeztünk. Első kísérleteinkben propánt adszorbeáltattunk a $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ katalizátor felületére, majd a hőmérséklet emelésével párhuzamosan felvettük az infravörös spektrumokat (12. ábra).

153 K-en 1,3 mbar nyomású propánt engedtünk az infravörös cellában lévő mintánkra. Gyengén adszorbeálódott propánra jellemző infravörös sávokat detektáltunk 2963, 2939, 2904, 2877, 1467, 1450, 1387, 1371, és 1334 cm^{-1} -nél (a). Gázfázis jelenlétében 273 K-re emelve a minta hőmérsékletét az abszorpciós sávok eltűntek, új sávok megjelenését nem tapasztaltuk (b).

Következő kísérletünkben nagyobb nyomást alkalmaztunk, 13,3 mbar propánt adszorbeáltattunk a katalizátorra 300 K-en. Adszorbeált propánra jellemző infravörös sávokat detektáltunk. A mintát gázfázis jelenlétében felfűtve 573 K-en új infravörös elnyeléseket észleltünk 2925, 1606, 1453, 1434, 1411 és 1374 cm^{-1} -nél (c). Ezeket a sávokat adszorbeált propilénhez rendeltük. A sávok stabilisnak bizonyultak, 300 K-re történő visszahűtés és evakuálás után is láthatóak maradtak a spektrumokon (d).



12. ábra. Propán adszorpciót követő infravörös spektrumok $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ katalizátoron. 153 K-en 1,3 mbar propán adszorpciója, majd felfűtés (a) 173 K-re és (b) 273 K-re; (c) 13,3 mbar propán adszorpciója 573 K-en, majd (d) leszívás 300 K-en; (e) 373 K-en 10 perc propán gázáramban, majd leszívás 300 K-en.

Az adszorbeált felületi formák koncentrációjának növelése érdekében 373 K-en 10 percen keresztül propán gázáramban tartottuk a $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ mintát, majd 300 K-re hűtve evakuáltuk a cellát. Gyenge abszorpciós sávokat tapasztaltunk 1367 és 1407 cm^{-1} -nél (d), amelyek 423 K felett eltűntek.

Az 5. táblázatban összefoglaltuk a gázfázisú propánra és propilénre jellemző rezgésmódokat, valamint a rezgésekhez tartozó infravörös abszorpciós sávok helyzetét. Irodalmi adatok alapján a propilidinenre jellemző karakterisztikus abszorpciós sávok 2960, 2920, 2870, 1450, 1410 és 1365 cm^{-1} -nél találhatók.¹³⁰⁻¹³³

Rezgésmód (propán)	Hullámszám (cm^{-1})	Rezgésmód (propilén)	Hullámszám (cm^{-1})
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	2977	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	3090
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	2973	$\nu(\text{CH})$	3010
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	2968	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	2990
$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	2887	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	2960
$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	1476	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	2930
$\delta(\text{CH}_2)$	1462	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	2870
$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	1392	$\nu(\text{C}=\text{C})$	1650
$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	1378	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	1470
$\omega(\text{CH}_2)$	1338	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	1440
		$\delta(\text{CH}_2)$	1420
		$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	1380

5. táblázat. A gázfázisú propánra¹³⁴ és propilénre¹³⁵ jellemző rezgésmódok, valamint a hozzájuk tartozó infravörös abszorpciós sávok megjelenési helyei.

A felületi formák könnyebb azonosítása érdekében második kísérletsorozatunkban propilént adszorbeáltattunk a SiO_2 hordozós Mo_2C katalizátorra (13. ábra).

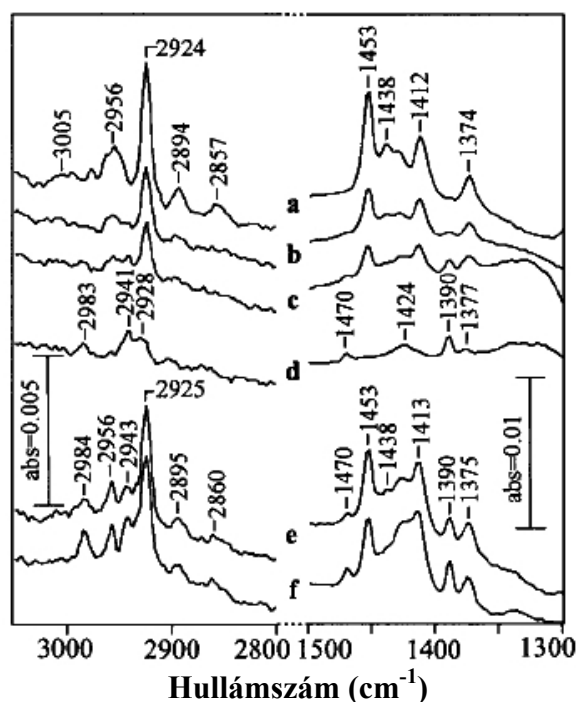
153 K-en 1,3 mbar propilén adszorpciója után intenzív elnyelési sávokat detektáltunk a nagyobb frekvenciájú tartományban (2956, 2924, 2894 és 2857 cm^{-1} -nél), és valamivel kisebb intenzitásúakat az alacsonyabb frekvenciájú régióban (1637, 1613, 1453, 1438, 1412 és 1374 cm^{-1} -nél). Ezeket a sávokat a felülethez különböző módon kötődő propilénhez rendeltük (a).

Gázfázisú propilén jelenlétében felfűtve a katalizátort 253 – 273 K felett új sávok jelentek meg a spektrumokon 1390 és 1469 cm^{-1} -nél, amelyek adszorbeált propilidinenhez ($\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) rendelhetők (b). A sávok intenzitása nőtt a hőmérséklet emelésével (c). 300 K-es szívás után a 2983, 2941, 2928, 1470, 1424, 1390 és 1377 cm^{-1} -es sávok megmaradtak a spektrumokon (d). 373 K-en vagy magasabb hőmérsékleten azonban evakuálás hatására ezek a sávok is eltűntek.

Nagyobb nyomás, 13,3 mbar propilén 300 K-es adszorpciója során még intenzívebben jelentek meg az 1470 és az 1390 cm^{-1} -nél lévő infravörös sávok (e), s intenzitásuk a hőmérséklet 373 K-re történő emelésével tovább növekedett (a).

Hasonló IR vizsgálatokat végeztünk H-ZSM-5 hordozón és $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZSM-5}$ katalizátoron is. Az eredmények megegyeztek a $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ mintán tapasztaltakkal, vagyis adszorbeált propánt, és a felülethez kötött propilént, propilidint tudtunk kimutatni.

SiO_2 hordozón végzett infravörös vizsgálatok során nem találtunk propán vagy propilén adszorpcióra utaló elnyelési sávokat.

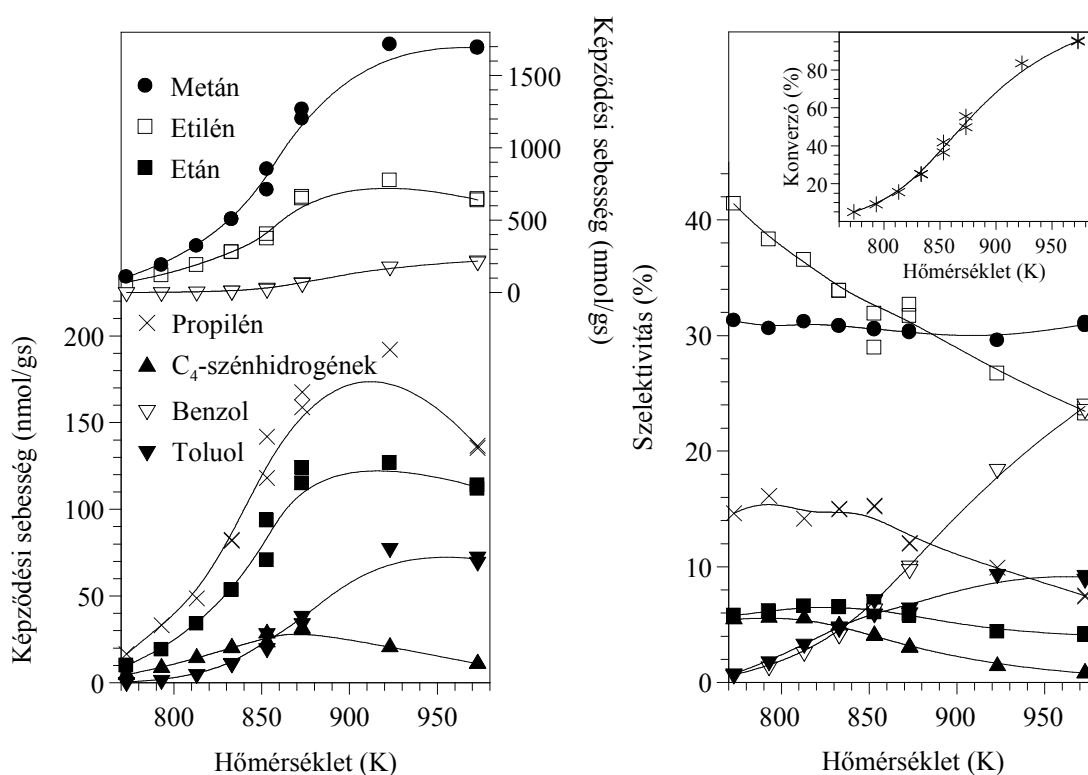


13. ábra. Propilén adszorpciót követő IR spektrumok $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ katalizátoron. 153 K-en 1,3 mbar propilén adszorpciója, majd felfűtés (a) 225 K-re, (b) 273 K-re és (c) 293 K-re; (d) leszívás 300 K-en; 13,3 mbar propilén adszorpciója (e) 300 K-en és (f) 373 K-en.

I. 5. 2. 2. Propán katalitikus átalakulása a hordozókon

A katalitikus méréseink során elsőként a hordozókat vizsgáltuk meg. A tiszta SiO_2 nagyon kis aktivitást mutatott a propán átalakításában: 873 K-en a konverzió 2,5 % körül alakult. A reakciótermékek mennyisége alig változott a reakció első 10 – 15 percének eltelte után. A reakció 60. percében fő terméként hidrogén (48 nmol/gs) mellett metán (44 nmol/gs) és etilén (34 nmol/gs) keletkezett, de nyomokban etán (1 – 2 nmol/gs) képződését is megfigyeltük.

A H-ZSM-5 hordozó már aktívabbnak bizonyult: 873 K-en a konverzió 53 % körül alakult. A konverzió nagysága és a keletkezett termékek képződési sebessége, a reakció kezdeti szakaszát leszámítva, nem változott jelentősen a vizsgált kétórás reakcióidő alatt. Fő terméként metán (1233 nmol/g·s), etilén (654 nmol/g·s) és hidrogén (380 nmol/g·s) képződött, de jelentős mennyiségben keletkezett propilén (164 nmol/g·s), etán (120 nmol/g·s), benzol (67 nmol/g·s) és toluol (36 nmol/g·s) is. C₄-szénhidrogének, bután és butének képződését is megfigyeltük (31 nmol/g·s). A képződési sebességeknek megfelelően legnagyobb szelektivitású termék az etilén volt (32 %), majd ezt követte a metán (30 %), a propilén (12 %), a benzol (10 %) és a toluol (6 %).



14. ábra. A hőmérséklet hatása a propán konverziójára, valamint a termékek képződési sebességére és szelektivitására H-ZSM-5 hordozón. Rreaktáns: 12,5 tf% C₃H₈ argonban, áramlási sebesség: 12 ml/perc.

A hőmérséklet emelésével (14. ábra) növekedett a termékek képződési sebessége, s ennek megfelelően a konverzió is. 973 K-en 95 %-os propán-konverziót mértünk, miközben az aromás termékek (benzol és toluol) együttes szelektivitása 33 %-ra nőtt. Ellentétesen változott a telítetlen szénhidrogének, az etilén (24 %) és a propilén (7 – 8 %) szelektivitása, amely csökkent a hőmérséklet emelésével. A metán és az etán szelektivitására nem gyakorolt látványos hatást a hőmérséklet változtatása. A hidrogén

képződési sebessége 873 K felett közel lineárisan növekedett a hőmérséklet emelésével, 973 K-en már 1320 nmol/gs volt.

A hőmérséklet 873 K alá csökkentése ellentétesen hatott a reakcióra: a propán konverziója folyamatosan csökkent, míg 770 K alatt gyakorlatilag teljesen leállt az átalakulás. Alacsonyabb hőmérsékletek felé haladva az etilén szelektivitása növekedett (773 K-en már 41 %), miközben a benzolé és a toluolé csökkent (773 K-en 1,4 %). A többi termék képződésének aránya nem változott jelentősen a 873 – 773 K-es tartományban. A hidrogén képződése háttérbe szorult a hőmérséklet csökkentésével. Képződési sebessége 813 K-en 60 nmol/gs körüli volt, míg 773 K-en már csak 8 nmol/gs.

I. 5. 2. 3. Propán dehidrogénezése hordozó nélküli Mo₂C-on

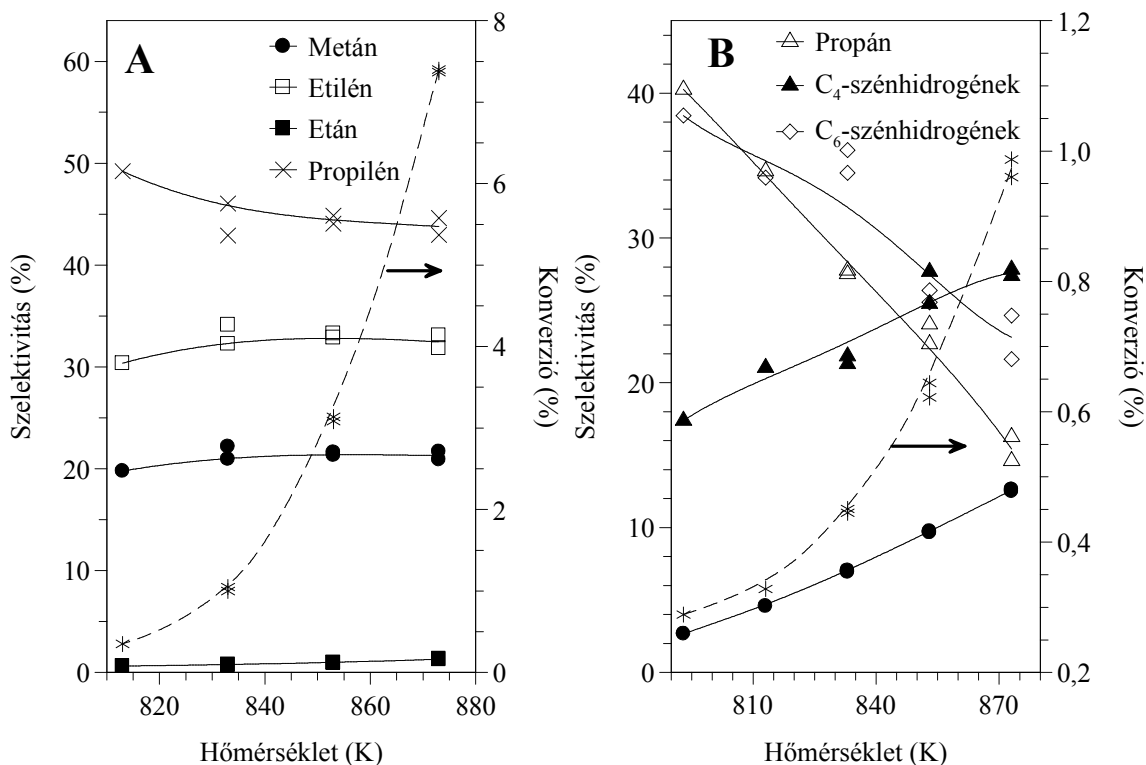
873 K-en a propán és a hordozó nélküli Mo₂C közötti reakcióban 7,4 %-os konverziót mértünk. Fő termékként hidrogén (106 nmol/gs), metán (104 nmol/gs), etilén (79 nmol/gs) és propilén (71 nmol/gs) képződött, de nyomokban etánt is kimutattunk (3 nmol/gs). A széntartalmú termékek képződésének szelektivitása: az etiléné 33 %, a metáné 21 %, míg a propiléné 44 % volt. Aromás termékek képződését nem tapasztaltuk.

A hőmérséklet változtatása nem volt számottevő hatással a termékek összetételére (15.A. ábra). A hőmérséklet csökkentésével enyhén nőtt a képződött propilén szelektivitása, miközben az etiléné és a metáné csökkent. Ugyanakkor jelentősen csökkent az átalakulás mértékét, 813 K-en a konverzió 0,4 % alatti volt.

Az esetleges másodlagos reakciók könnyebb felderítése érdekében hasonló vizsgálatokat végeztünk propilénnel is, mint a propán dehidrogénezése során keletkező elsődleges termékkel. 873 K-en Mo₂C katalizátoron a propilén konverziója 1 % körül alakult, ami lényegesen alacsonyabb volt a propánnál tapasztaltnál. Fő termékként hidrogén (11 nmol/gs) és metán (6,8 nmol/gs) képződött, de bután és butének (3,8 nmol/gs), etilén (3,2 nmol/gs), hexán és hexének (2,6 nmol/gs), propán (2,8 nmol/gs), etán (1,5 nmol/gs) és benzol (0,4 nmol/gs) is kimutatható volt. Legnagyobb szelektivitással C₄-szénhidrogének (28 %), C₆-szénhidrogének (23 %), propán (15 %) és metán (13 %) keletkezett. Az etilén szelektivitása 11 % volt, míg etáné és a benzolé 5 – 5 % körül alakult.

A hőmérséklet csökkentésével tovább csökkent a konverzió értéke, 773 K-en már alig volt 0,3 %, s ezzel párhuzamosan csökkent a legtöbb termék szelektivitása is. Egyedül a propán és a C₆-szénhidrogének képződtek nagyobb arányban alacsonyabb hőmérsékleten

(15.B. ábra). Szelektivitásuk 773 K-en elérte a 38 – 40 %-ot, miközben etán és benzol már csak nyomokban volt kimutatható. Etilén képződést csak 833 K felett figyeltünk meg, képződési sebessége és szelektivitása folyamatosan növekedett a hőmérséklet emelésével.

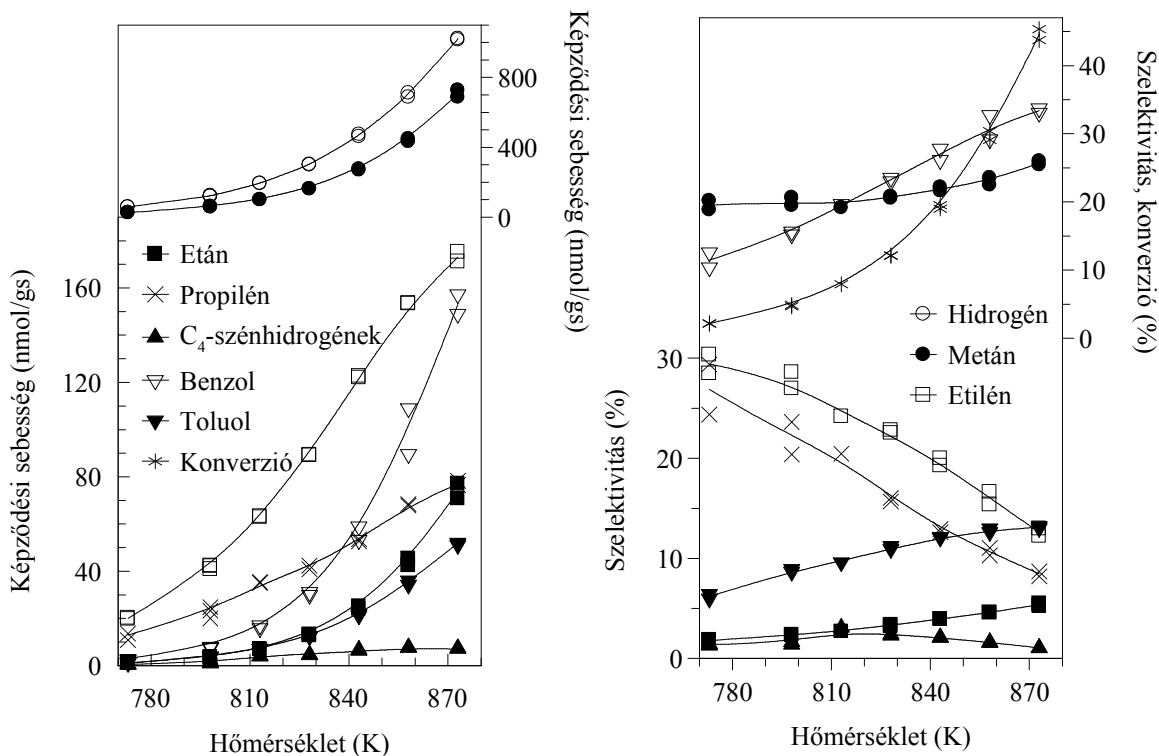


15. ábra. A hőmérséklet hatása a (A) propán és a (B) propilén konverziójára, valamint a főbb termékek szelektivitására Mo₂C katalizátoron. A reaktánsgáz: 12,5 tf% (A) propán illetve (B) propilén argonban, az áramlási sebesség 12 ml/perc.

I. 5. 2. 4. Propán dehidrogénezése H-ZSM-5 hordozós Mo₂C-on

A Mo₂C felvitele a H-ZSM-5 hordozóra az előzőektől teljesen eltérő eredményt hozott. A katalizátor lényegesen aktívabbnak bizonyult, mint a tiszta Mo₂C. A keletkező termékek megegyeztek a tiszta H-ZSM-5 hordozó esetén tapasztaltakkal, de a termékösszetétel gyökeresen megváltozott. A 16. ábrán látható értékek minden egyes hőmérsékleten a reakció 60. - 80. percének állapotát tükrözik. Ez az időtartam minden hőmérsékleten elegendő volt az állandó aktivitású állapot eléréséhez. Kísérleteinket 873 K hőmérsékleten indítottuk, majd a katalizátorágyat lépcsőzetesen lehűtve és visszamelegítve vettük fel a termékek spektrumát. A hőmérséklet függvényében ábrázolt képződési sebességek egy görbét alkottak, vagyis nem tapasztaltunk irreverzibilis változást a katalitikus rendszerben a katalizátorágy hőmérsékletének változtatásával.

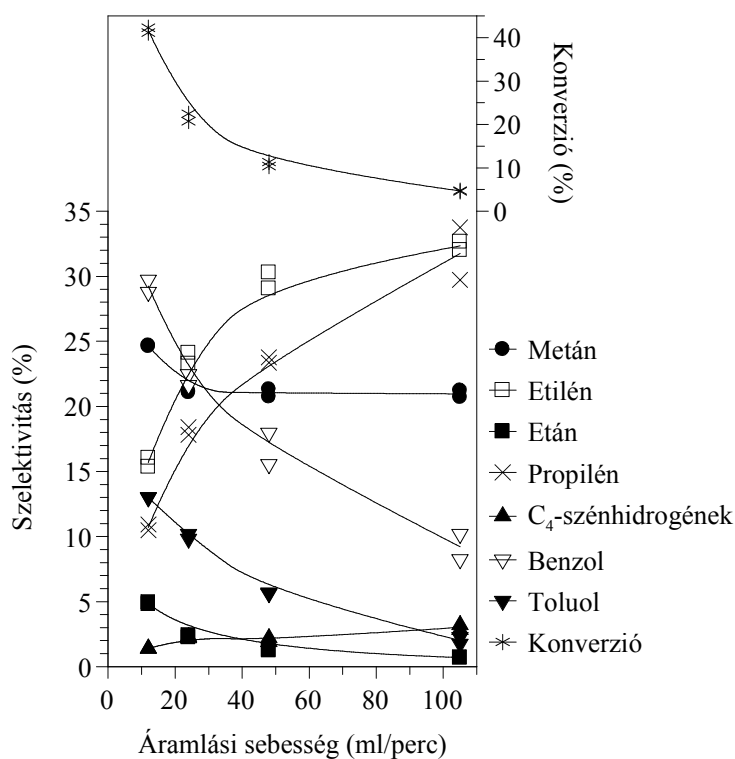
Az legalacsonyabb általunk vizsgált hőmérsékleten, 773 K-en a konverzió 2,1 % volt. Fő termékként hidrogén (58 nmol/g), metán (26 nmol/g), etilén (20 nmol/g) és propilén (12 nmol/g) képződött, de megfigyeltük benzol (2,6 nmol/g), toluol (1,2 nmol/g), etán (1,2 nmol/g) és nyomokban C_4 -szénhidrogének (0,4 nmol/g) keletkezését is. Legnagyobb szelektivitással etilén (30 %), propilén (27 %), metán (20 %), benzol (12 %) és toluol (6 %) képződött. A többi termék szelektivitása 2 % alatti volt.



16. ábra. A hőmérséklet hatása a propán konverziójára, valamint a főbb termékek képződési sebességére és szelektivitására $Mo_2C/ZSM-5$ katalizátoron. A reaktásgáz: 12,5 tf% propán argonban, az áramlási sebesség 12 ml/perc.

A hőmérséklet emelésével, a növekvő konverzió mellett, elsősorban a hidrogén, a metán, az etilén és a benzol képződése került előtérbe. 873 K-en a hidrogén képződési sebessége 1019 nmol/gs volt, míg a metáné 707 nmol/gs, az etiléné 173 nmol/gs, a benzolé pedig 153 nmol/gs. A termékösszetételt megvizsgálva megállapítottuk, hogy a hőmérséklet növelésével jelentősen nőtt az aromás termékek, a benzol és a toluol szelektivitása, miközben a telítetlen termékeké, az etiléné és a propiléné meredeken csökkent. A többi termékre nem volt ilyen nagy hatással a hőmérséklet változtatása. 873 K-en, 45 %-os konverzió mellett, a benzol és a toluol szelektivitása 33 % illetve 13 % volt, miközben a metáné 26 %, az etiléné 13 %, a propiléné pedig 8 %. Az etán szelektivitása is növekedett ugyan a hőmérséklettel, de így is csak 5 %-ot ért el 873 K-en.

A reakció első perceiben a H-ZSM-5 hordozós katalizátorok sokat vesztek aktivitásukból. 50 – 60 perc elteltével ez az aktivitáscsökkenés továbbra is megmaradt, de lényegesen kisebb mértékű volt, mint korábban. A használt katalizátorokat hidrogénes redukciónak vetettük alá, hogy visszaállítsuk eredeti hatékonyságukat. 873 K-en végzett hidrogénezés kis mértékben javított a katalizátor aktivitásán, 973 K-es kezelés pedig visszaállította az eredeti konverziós értékeket. A hidrogénezés során elsősorban metán keletkezését figyeltük meg, de az első percekben etán és etilén is kimutatható volt. A metán képződés 100 – 120 perc után már alig volt észlelhető. 873 K-en 4,4 mmol/g szént tudunk eltávolítani a Mo₂C/ZSM-5 katalizátor felületéről, míg 973 K-en 6,8 mmol/g-ot.



17. ábra. Az áramlási sebesség hatása a propán konverziójára, valamint a főbb termékek szelektivitásaira 873 K-en Mo₂C/ZSM-5 katalizátoron. A reaktánsgáz: 12,5 tf% propán argonban.

Az elsődleges és másodlagos reakciókban keletkező termékek elkülönítése érdekében 873 K-en megvizsgáltuk az áramlási sebesség növelésének, vagyis a kontaktidő csökkentésének hatását a képződött termékekre. Az áramlási sebesség növelésével kezdetben kismértékben nőtt a hidrogén képződési sebessége, majd 24 ml/perc felett csökkenni kezdett. Enyhén csökkent a metán képződési sebessége is. Jelentős változást tapasztaltunk a telítetlen szénhidrogéneknél (propilén és etilén), amelyek kezdetben egyre nagyobb sebességgel képződtek, majd 48 ml/perc-es áramlási sebesség felett már csak

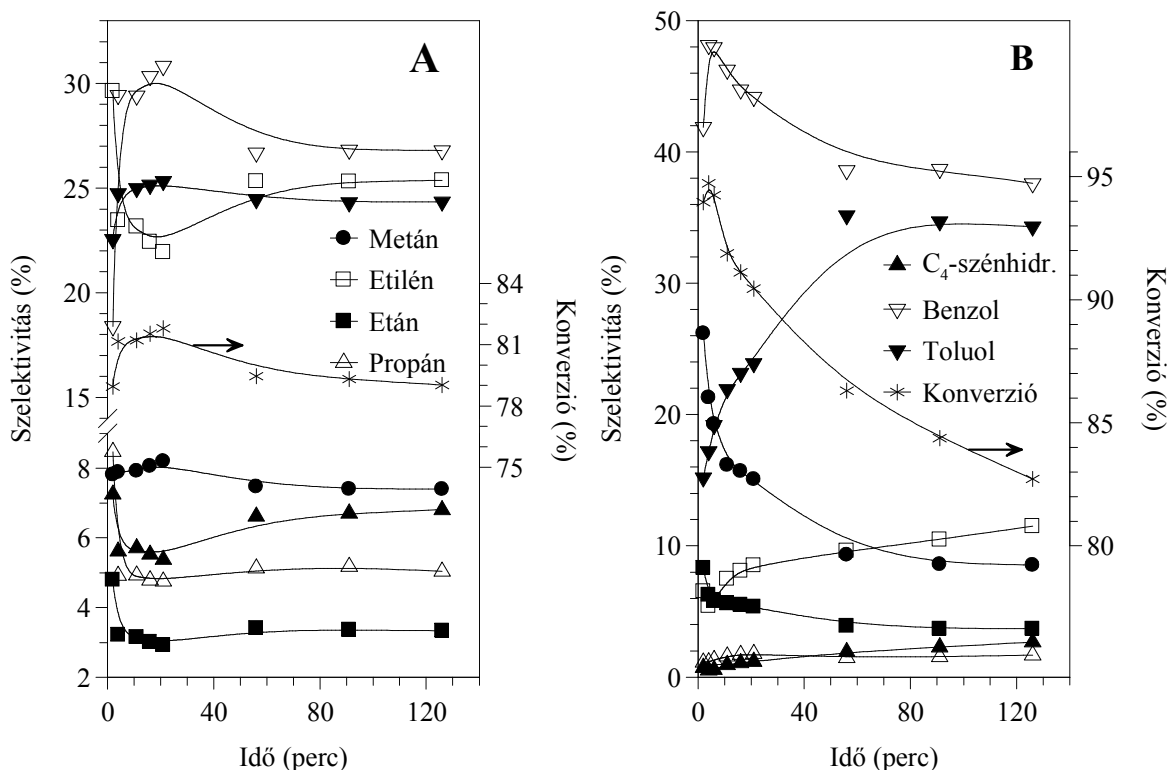
lassan nőtt a mennyiségük. Az aromás termékek (benzol és toluol) képződése ellentétesen változott, folyamatosan csökkent a kontaktidő csökkentésével.

A képződött termékek szelektivitásának változását a 17. ábra szemlélteti. Láthatjuk, hogy a telítetlen szénhidrogének szelektivitása folyamatosan nőtt a kontaktidő csökkentésével, miközben az aromás termékeké végig csökkent. 12 ml/perc-es áramlási sebességnél az etilén és a propilén együttes szelektivitása mindössze 27 % volt, ami 64 %-ra emelkedett 105 ml/perc-nél. Eközben a benzol és a toluol együttes szelektivitása 42 %-ról 11 %-ra esett. A metán szelektivitása kezdetben csökkent, majd nem változott lényegesen. Az etilén szelektivitásában folyamatos csökkenést tapasztaltunk, miközben a bután és a butének együttes szelektivitása kis mértékben emelkedett. Természetesen a konverzió is csökkent a kontaktidő csökkentésével, mert a reaktánsok és az elsődleges termékek nem tartózkodtak a másodlagos reakciók lejátszódásához szükséges ideig a katalizátorágyban.

A hordozómentes, és a SiO_2 hordozós Mo_2C elősegítette a propán dehidrogénezését propiléné. Ugyanakkor a H-ZSM-5 hordozónál lényegesen nagyobb aromatizációs aktivitást mutatott a Mo_2C /ZSM-5 katalizátor. A Mo_2C szerepének alaposabb megismerése érdekében megvizsgáltuk a propilén és a ZSM-5 hordozós katalizátorok közötti kölcsönhatást is.

873 K-en, a reakció 120. percében a propilén 79 %-a elreagált H-ZSM-5 hordozón. Fő termék a hidrogén (780 nmol/g), az etilén (724 nmol/g) és a metán (421 nmol/g) volt, de jelentős mennyiségű benzol (257 nmol/g) és toluol (201 nmol/g) is képződött. Az etán, a propán és a C_4 -szénhidrogének képződési sebessége 90 – 100 nmol/g között alakult. Legnagyobb szelektivitással benzol (28 %), etilén (25 %) és toluol (24 %) képződött (18.A. ábra). A többi termék szelektivitása 8 % alatt maradt.

A Mo_2C felvitele a ZSM-5 hordozóra megváltoztatta a képződött termékek összetételét. 873 K-en legnagyobb mennyiségben a hidrogén (1240 nmol/g) mellett metán (580 nmol/g), benzol (419 nmol/g), etilén (382 nmol/g) és toluol (330 nmol/g) keletkezett. Az etán képződési sebessége 122 nmol/g volt, míg a propáné és a C_4 -szénhidrogéneké 40 – 40 nmol/g körül alakult. A tiszta H-ZSM-5 hordozóhoz képest megnőtt az aromás termékek, a benzol (38 %) és a toluol (35 %) szelektivitása, miközben az etiléné (11 %) jelentősen lecsökkent (18.B. ábra). A metán szelektivitása 9 % volt, a többi terméké pedig 4 % alatt maradt. A reakció 120. percében 84 %-os konverziót mértünk.



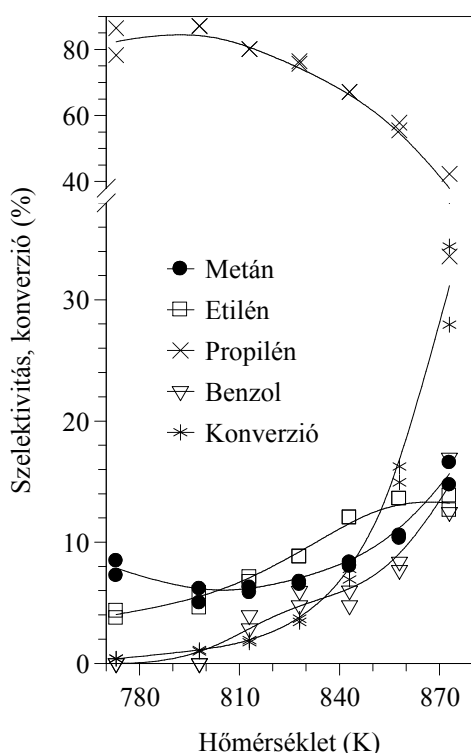
18. ábra. A propilén konverziója és a főbb termékek szelektivitásai (A) H-ZSM-5 és (B) Mo₂C/ZSM-5 katalizátorok esetén 873 K-en. A reaktánsgáz: 12,5 tf% propilén argonban, az áramlási sebesség 12 ml/perc.

A 15. ábrán már láttuk, hogy a hordozó nélküli Mo₂C igen kis aktivitást mutatott a propilén átalakításában, 873 K-en 1 % körüli konverziót tapasztaltunk. A reakció során főleg hidrogén, metán, bután, butének, etilén és propán képződött, aromás termékeket csak nyomokban tudtunk kimutatni.

I. 5. 2. 5. Propán dehidrogénezése SiO₂ hordozós Mo₂C-on

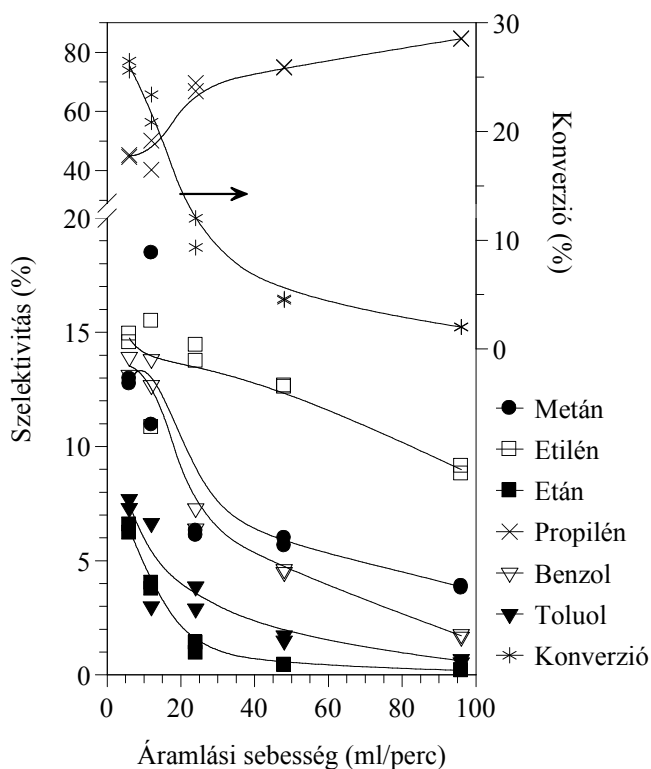
A propán átalakítása során a Mo₂C/SiO₂ katalizátor lényegesen nagyobb aktivitást mutatott, mint a tiszta SiO₂ hordozó, vagy a hordozó nélküli karbid. A termékösszetétel megváltozott a Mo₂C esetén tapasztaltakhoz képest, de alapvetően eltért a Mo₂C/ZSM-5 katalizátornál bemutatottaktól is. 873 K-en vizsgálva a reakciót Mo₂C/SiO₂ katalizátoron hidrogén (1250 nmol/gs) mellett fő terméként metán (219 nmol/gs), propilén (175 nmol/gs) és etilén (94 nmol/gs) keletkezett, de számottevő mennyiségben képződött etán (55 nmol/gs), benzol (49 nmol/gs) és toluol (20 nmol/gs) is. Kisebb mennyiségben butánt és buténeket is detektáltunk. A konverzió 31 % körül alakult, a propilén szelektivitása 38 % volt, míg az etiléné 13 %, a benzolé 15 %, a toluolé 8 %, a metáné pedig 16 % (19. ábra).

A hőmérséklet csökkentése jelentős hatást gyakorolt a konverzióra és a termékösszetételre is. Legnagyobb szelektivitással végig propilén képződött, szelektivitása azonban lényegesen megnőtt alacsonyabb hőmérsékleteken. 813 K-en fő termékként továbbra is hidrogén keletkezett (65 nmol/gs). A propilén képződési sebessége 29 nmol/gs volt, míg a többi termék 10 nmol/gs alatt maradt. A propilén szelektivitása elérte a 80 %-ot, miközben az etiléné 7 %, a metáné 6 %, a benzolé pedig 3 % volt. A többi termék szelektivitása 1 % alatt maradt. 813 K-en 1,8 %-os konverziót mértünk. Alacsonyabb hőmérsékleteken kis mértékben tovább nőtt a propilén szelektivitása.



19. ábra. A hőmérséklet hatása a propán konverziójára és a főbb termékek szelektivitására Mo₂C/SiO₂ katalizátoron. A reaktánsgáz: 12,5 tf% propán argonban, az áramlási sebesség 12 ml/perc.

873 K-en megvizsgáltuk az áramlási sebesség hatását a propán átalakítására Mo₂C/SiO₂ katalizátoron. A propilén képződési sebessége növekedett a kontaktidő csökkentésével, míg a többi terméké csökkent. Ezt az eredményt szemlélteti a szelektivitások alakulása a 20. ábrán. 12 ml/perc-es áramlási sebességnél a propilén szelektivitása 45 % körül alakult, az etiléné 13 %, a benzolé 13 %, míg a metáné 15 % volt. Az áramlási sebesség 96 ml/perc-re történő növelése után a propilén szelektivitása 85 %-ra növekedett, miközben az etiléné 9 %-ra, a benzolé 2 %-ra, a metáné pedig 4 %-ra csökkent. A többi termék képződése folyamatosan háttérbe szorult, majd 96 ml/perc-es áramlási sebességnél közel nullára csökkent. Ugyancsak csökkent az átalakulás mértéke is, s a legnagyobb általunk vizsgált áramlási sebességnél a konverzió alig érte el a 2 %-ot.



20. ábra. Az áramlási sebesség hatása a propán konverziójára, valamint a főbb termékek szelektivitásaira 873 K-en $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ katalizátoron. A reaktáns: 12,5 tf% propán argonban.

A 6. táblázatban összefoglaltuk a propán átalakulásával kapcsolatos eddigi eredményeinket, különböző katalizátorokon, 873 K-en. Legaktívabb katalizátor a

Katalizátor	Mo_2C	$\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$	H-ZSM-5	$\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZSM-5}$
Propán konverzió	7 %	31 %	53 %	46 %
Szelektivitások:				
propilén	44 %	38 %	12 %	8 %
etilén	33 %	13 %	32 %	13 %
metán	21 %	16 %	30 %	26 %
etán	2 %	9 %	6 %	5 %
benzol	-	15 %	10 %	33 %
toluol	-	8 %	6 %	13 %

6. táblázat. A propán átalakulására jellemző adatok 873 K-en.

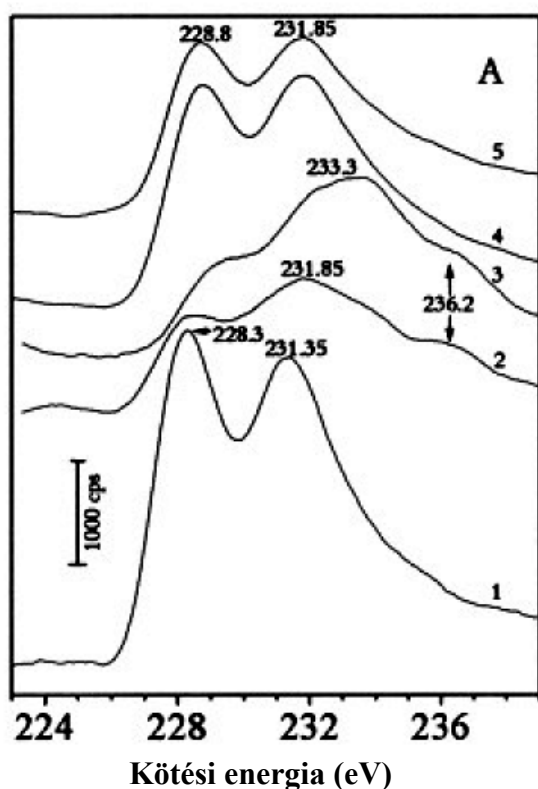
H-ZSM-5 hordozó és a $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZSM-5}$ volt, de a $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ is nagy aktivitást mutatott. A keletkező termékek összetételében lényeges különbségeket tapasztaltunk. A tiszta molibdén-karbidon, és a szilika hordozós molibdén-karbidon, a krakkolás mellett, a propán propilénné történő dehidrogénezése volt a fő reakció, 44 %-os illetve 38 %-os

szelektivitással. A ZSM-5 hordozós Mo_2C -on az aromatizáció volt a preferált reakcióút, benzol és toluol képződése közben, míg a tiszta H-ZSM-5-ön krakkolás játszódtott le legnagyobb arányban. Ez utóbbi két rendszerben az aromatizáció és a krakkolás során keletkező termékek egymáshoz viszonyított szelektivitása 46 % - 44 % illetve 16 % - 68 % volt.

I. 5. 3. Propán oxidatív dehidrogénezése

I. 5. 3. 1. CO₂ adszorpciója Mo₂C/SiO₂-on

Infravörös spektroszkópia segítségével megvizsgáltuk a hordozós molibdén-karbid és a szén-dioxid között lejátszódó kölcsönhatást. 300 K-en 60 mbar nyomású CO₂ adszorpcióját követően nem találtunk elnyelési sávokat sem a Mo₂C/SiO₂, sem a Mo₂C/ZSM-5 katalizátoron. Gázfázisú CO₂ jelenlétében fokozatosan felfűtöttük a mintákat, majd szobahőmérsékletre visszahűtve felvettük a spektrumokat. 773 K feletti hőmérsékleteken mindkét katalizátoron gyenge abszorpciós sávot észleltünk 2050 cm⁻¹-nél, amit adszorbeált szén-monoxidhoz rendeltünk. Tömegspektrometriás analízissel gázfázisban is kimutattunk szén-monoxidot.



21. ábra. A Mo₂C/SiO₂ katalizátoron felvett XP spektrumok.
(1) kiindulási Mo₂C/SiO₂;
(2) CO₂ kezelés: 873 K, 30 perc; (3) 180 perc;
(4) C₃H₈+CO₂ kezelés: 873 K, 30 perc; (5) 180 perc.

Röntgen-fotoelektronspektroszkópiai (XPS) méréseinkből megállapítottuk, hogy 873 K-en a CO₂ lassan elreagál a Mo₂C-dal. A 21. ábrán látható a kiindulási Mo₂C/SiO₂-ra jellemző XP spektrum Mo 3d tartománya (1). A mintát 873 K-en CO₂ gázáramban tartva a spektrum eltolódott a nagyobb kötési energiák irányába (2). Új emissziós csúcsok megjelenését tapasztaltuk 233,3 és 236,2 eV-nál, melyeknek intenzitása növekedett a kezelés előrehaladtával (3). Irodalmi adatok, és saját méréseink alapján ezt a csúcsot a molibdén +6-os oxidációs állapotához rendeltük. Kiindulási Mo₂C/SiO₂ mintánkat 1:2

arányú szén-dioxid és propán gázeleggyel kezelve 873 K-en, a később bemutatandó katalitikus mérések hőmérsékletén, kismértékű eltolódást tapasztaltunk a Mo kötési energiájában (4-5). Összehasonlításként a következő táblázatban összefoglaltuk a különböző molibdén-tartalmú mintáinkon felvett XP spektrumok karakterisztikus adatait.

Minta	Kötési energia (eV)		
	Mo(3d _{5/2})	Mo(3d _{3/2})	C(1s)
MoO ₃	233,0	236,2	-
MoO ₃ /SiO ₂	232,7	235,7	-
MoO ₃ /ZSM-5	232,7	235,7	-
MoO ₂	229,8	232,9	-
Mo ₂ C (Aldrich)	228,0	231,1	283,9
Mo ₂ C/SiO ₂	227,6	230,7	284,5
Mo ₂ C/ZSM-5	227,9	231,8	284,4

7. táblázat. Molibdén-tartalmú minták Mo(3d) és C(1s) XPS tartományára jellemző adatok.

A Mo₂C/SiO₂ katalizátoron végzett propán adszorpciót követő IR spektroszkópai vizsgálatok eredményeit az előző fejezetben, a propán katalitikus átalakításának bemutatása során tárgyaltuk. A CO₂ és propán együttes adszorpciója során felvett spektrumok alapján ugyanazokat a felületi formákat azonosítottuk (adszorbeált propán, propilén és propilidin), mint CO₂ jelenléte nélkül.

I. 5. 3. 2. Propán oxidatív dehidrogénezése Mo₂C/SiO₂ katalizátoron

A propán és a szén-dioxid közötti reakcióban propilén, szén-monoxid és víz keletkezik:

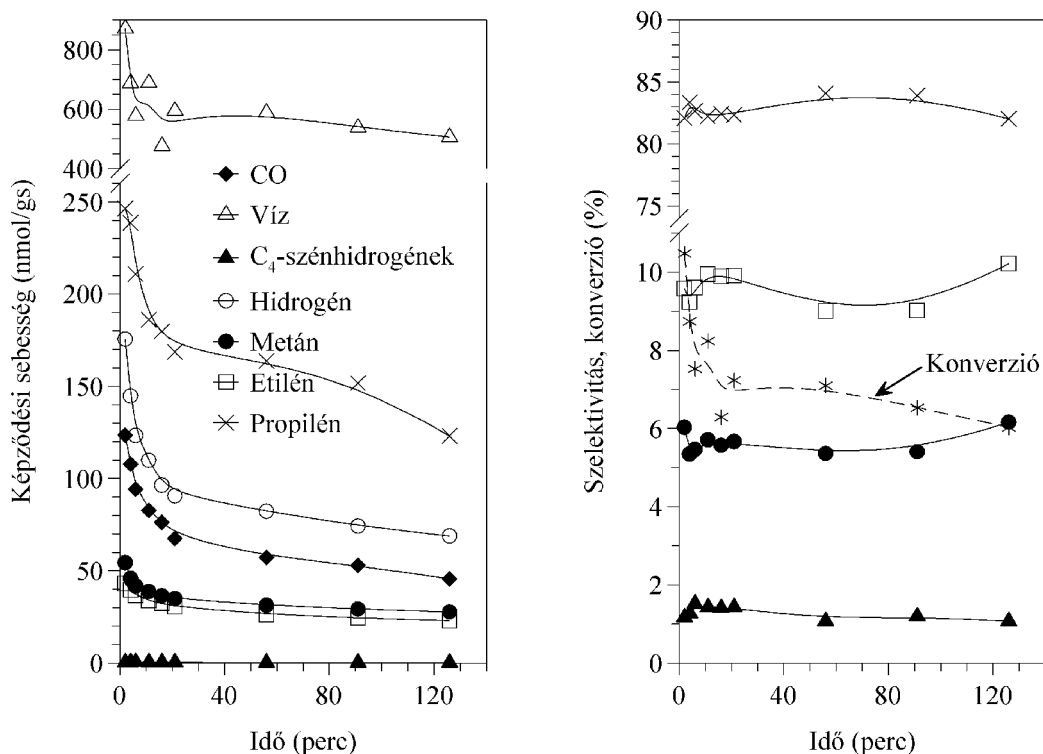


Sztöchiometrikus átalakulást feltételezve egy molekula propán egy molekula szén-dioxiddal reagál el. Számolnunk kellett azonban a propán krakkolásával is, melynek során keletkező termékek szintén reagálhatnak a szén-dioxiddal, ezért kísérleteinkben a sztöchiometrikus mennyiséghez képest CO₂ felesleget alkalmaztunk: reaktáns gázelegeink 12,5 tf% propánt és 25,0 tf% CO₂-ot tartalmaztak argonban.

A SiO₂ hordozó igen kis katalitikus aktivitást mutatott a propán átalakításában, 873 K-en a konverzió mindössze 0,2 % volt. Fő terméként hidrogén (5 nmol/gs), metán

(4 nmol/gs), propilén (3 nmol/gs) és etilén (3 nmol/gs) képződött, de nyomokban etánt is kimutattunk. CO csak a reakció első perceiben képződött, víz keletkezését nem tapasztaltuk. A propilén szelektivitása 48 % volt, az etiléné 31 %, míg a metáné 20 %.

Hasonlóan eredményeket kaptunk a hordozó nélküli Mo_2C esetén is. 873 K-en a konverzió 0,6 % volt, s fő termékként propilén keletkezett, szelektivitása elérte a 90 %-ot.

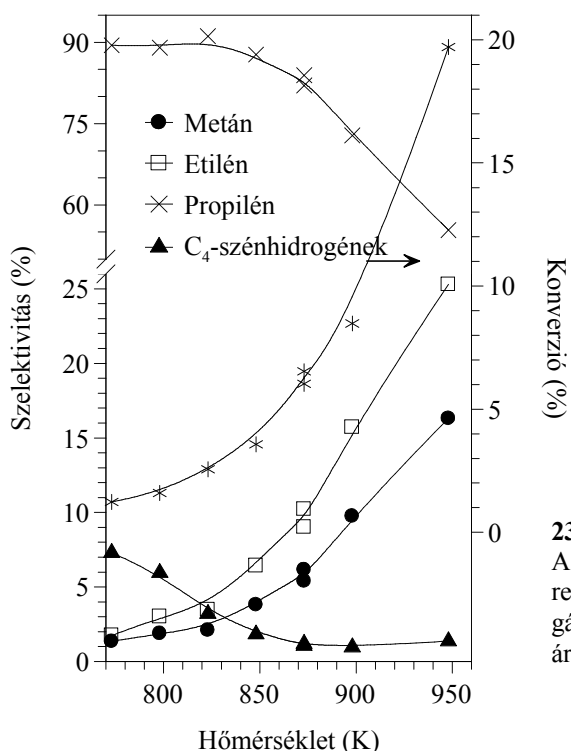


22. ábra. A propán oxidatív dehidrogénezése szén-dioxiddal 873 K-en, $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ katalizátoron. A reaktáns gázelegy: 12,5 tf% C_3H_8 + 25,0 tf% CO_2 argonban, áramlási sebesség 12 ml/perc.

873 K-en, $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ katalizátoron, a reakció 120. percében széntartalmú termékek közül legnagyobb mennyiségben propilén (123 nmol/gs), etilén (23 nmol/gs) és metán (27 nmol/gs) képződött, de kis mennyiségben butánt és buténeket, valamint nyomokban etánt és benzolt is kimutattunk (22. ábra). Hidrogénfejlődést (69 nmol/gs) is megfigyeltünk a reakció során. Oxigéntartalmú termékek közül szén-monoxid (46 nmol/gs) és víz (506 nmol/gs) képződött. A termékek képződési sebessége jelentősen csökkent a reakció első perceiben. 873 K-en, 6 %-os konverzió mellett, legnagyobb szelektivitással propilén (82 %), etilén (10 %) és metán (6 %) képződött.

A hőmérséklet emelésével gyors ütemben nőtt a termékek képződési sebessége. Egyedül az etán képződésére nem volt jelentős hatással a hőmérséklet változtatása, még 948 K-en is csak nyomokban tudtuk kimutatni. Új aromás termék megjelenését is

tapasztaltuk: 948 K-en a benzol mellett toluol is keletkezett. A 23. ábrán a képződött termékek eloszlást ábrázoltuk a hőmérséklet függvényében.



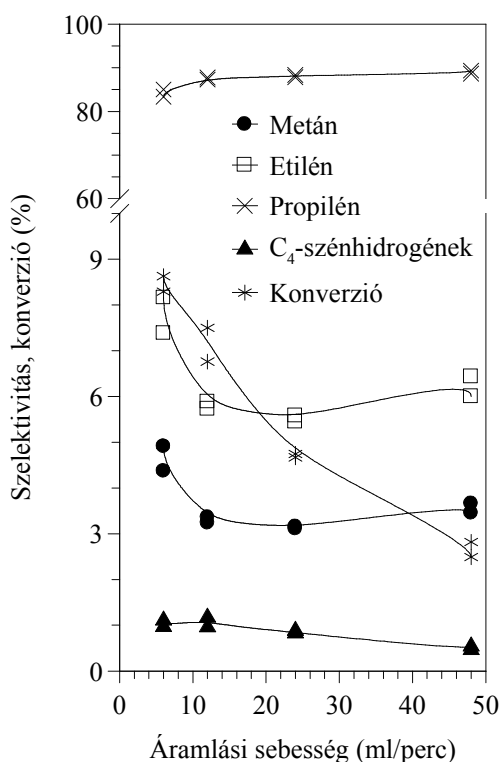
23. ábra.

A hőmérséklet hatása a propán + szén-dioxid reakcióra Mo₂C/SiO₂ katalizátoron. A reaktáns gázelegy: 12,5 tf% C₃H₈ + 25,0 tf% CO₂ argonban, áramlási sebesség 12 ml/perc.

A vizsgált hőmérséklettartományban végig a propilén volt a fő termék. 848 K-ig szelektivitása 88 - 91 % között alakult, majd a hőmérséklet emelésével fokozatos csökkent, 948 K-en már csak 55 % volt. Ellenétesen változott az etilén és a metán szelektivitása, amely 2, illetve 1 %-ról növekedve elérte a 25, illetve 16 %-ot 948 K-re. Nagyobb mennyiségben keletkeztek még C₄-szénhidrogének, de képződésükre gátló hatást gyakorolt a hőmérséklet emelése. A konverzió 773 K-en 1 % körüli volt, majd a hőmérséklet emelésével 948 K-en elérte a 20 %-ot.

Eddig kísérleteink során a reaktáns gázelegy áramlási sebessége 12 ml/perc volt. 873 K-en megvizsgáltuk az áramlási sebesség változtatásának hatását a reakcióra. A termékek képződési sebessége kezdetben növekedett az áramlási sebesség növelésével, majd 12 ml/perc felett már alig változott. Egyedül a víz képződése nőtt folyamatosan a kontaktidő csökkenésével. A termékösszetételben nem tapasztaltunk jelentős változást (24. ábra). Az áramlási sebesség növelésével, vagyis a kontaktidő csökkentésével a konverzió folyamatosan csökkent, 48 ml/perc-nél már 3 % alatt volt. A propilén szelektivitása kezdetben kis mértékben emelkedett, majd 12 ml/perc fölött közel állandó

maradt. A metán és az etilén szelektivitása először csökkent, majd alig változott. A bután és a butének együttes szelektivitása végig nagyon kis érték maradt.



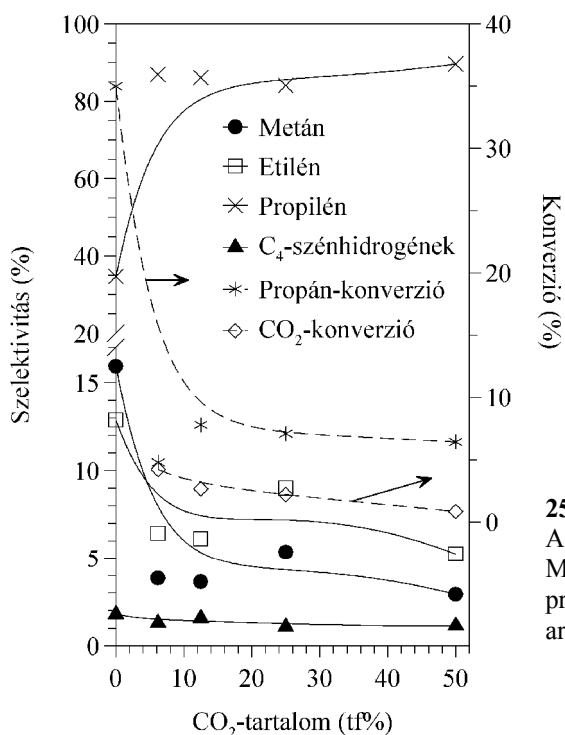
24. ábra.

Az áramlási sebesség hatása a propán + szén-dioxid reakcióra 873 K-en Mo₂C/SiO₂ katalizátoron. A reaktáns gázelegy: 12,5 tf% C₃H₈ + 25,0 tf% CO₂ argonban.

873 K-en megvizsgáltuk a CO₂/C₃H₈ arány változásának hatását a termékek képződési sebességeire és a propán átalakulásának mértékére. A propán koncentrációja végig 12,5 tf% volt, miközben a szén-dioxid tartalmat változtattuk. A gázkeverék végleges összetételét argonnal állítottuk be. Eredményeinkkel a reakciók 60. percének állapotát mutatjuk be.

A propilén képződési sebessége kis mértékben csökkent a szén-dioxid hatására, majd a növekvő CO₂-tartalommal ez a csökkenés megállt, s 12,5 tf% szén-dioxid tartalom felett már alig változott. A metán és az etilén képződése is hasonlóan alakult, bár a kezdeti csökkenés lényegesen nagyobb volt. Az etán, a benzol és a toluol képződési sebessége nullára redukálódott 12,5 tf% CO₂ tartalom felett. Legnagyobb esést a hidrogén képződésében tapasztaltunk. Tiszta propánnal végzett kísérleteink során a H₂ képződési sebessége 1250 nmol/g·s volt, majd 12,5 tf% CO₂ jelenlétében már csak 131 nmol/g·s, s kis mértékben tovább csökkent a CO₂/C₃H₈ arány növelésével. A CO képződését kismértékben gátolta a CO₂ tartalom növelése, míg a víz képződésére előnyösen hatott.

A 25. ábrán feltüntettük a képződött termékek eloszlását és az átalakulás mértékét a CO₂ tartalom függvényében. A tiszta propánnal végzett kísérletek eredményei alkotják a 0 tf% CO₂-tartalomhoz tartozó értékeket.



25. ábra.

A CO₂-tartalom hatása a propán + szén-dioxid reakcióra Mo₂C/SiO₂ katalizátoron. A reaktáns gázelegy 12,5 tf% propánt tartalmazott az adott mennyiségű CO₂ mellett argonban. Az áramlási sebesség 12 ml/perc.

A propán konverziójára nem volt jelentős hatással a CO₂ mennyiségének változása, értéke 5 és 8 % között alakult. Ez azonban lényegesen alacsonyabb volt, mint a tiszta propánnal végzett mérések során (34 %). A fő termék a propilén volt, szelektivitása 35 %-ról 85 – 90 %-ra növekedett a CO₂ hatására, s nem függött a CO₂ tartalom további növelésétől. A többi szénhidrogén szelektivitása is függetlennek bizonyult a szén-dioxid mennyiségétől, bár kisebb arányban képződtek, mint a tiszta propánnal végzett kísérletek során. Az elreagált szén-dioxid aránya folyamatosan csökkent a CO₂ koncentrációjának növelésével. 6 tf%-os CO₂-tartalomnál 4,2 %-os CO₂-konverziót tapasztaltunk, míg 50 %-os CO₂-tartalomnál már csak 0,9 %-osat. Az elreagált szén-dioxid mennyisége kezdetben 66 nmol/gs körül volt, majd 12,5%-os CO₂-tartalomig növekedett, s azt követően közel állandó maradt 110 és 130 nmol/gs között változva.

A 8. táblázatban összefoglaltuk a SiO₂ hordozós molibdén-karbid katalizátoron a propán, és a propán szén-dioxid gázeleggyel végzett kísérletek eredményeit. CO₂ hatására a katalizátor aktivitása jelentősen csökkent. Ugyanakkor megnőtt a dehidrogéneződés

során keletkező propilén szelektivitása, miközben visszaszorult a krakkolás termékeink képződése, az aromatizációs folyamatok pedig szinte teljesen megszűntek.

Katalizátor	Mo ₂ C/SiO ₂	
Reaktánsgázelegy	C ₃ H ₈	C ₃ H ₈ +CO ₂
Propán konverzió	31 %	6 %
Szelektivitások:		
propilén	38 %	82 %
etilén	13 %	10 %
metán	16 %	6 %
etán	9 %	< 1 %
benzol	15 %	< 1 %
toluol	8 %	-

8. táblázat. A szén-dioxid hatása a propán átalakulására 873 K-en.

I. 6. Eredmények értékelése

I. 6. 1. Etán oxidatív dehidrogénezése Mo₂C/SiO₂-on

Kísérleteink során megvizsgáltuk a sztöchiometrikus összetételű etán és szén-dioxid gázkeverék reakcióját Mo₂C/SiO₂ katalizátoron.

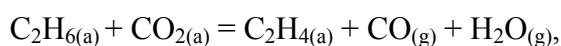
Első lépésként a reaktánsok és a katalizátor közötti kölcsönhatást tanulmányoztuk. Infravörös spektroszkópiás méréseink eredményeit összevetve a korábbi etán és etilén adszorpciós mérések eredményeivel megállapítottuk, hogy az etán dehidrogéneződött az adszorpciója során, és etilidin ($\equiv\text{C}-\text{CH}_3$) formában kötődött meg a Mo₂C/SiO₂ katalizátor felületén. A SiO₂ hordozón önmagában nem találtunk etán adszorpcióra utaló jelet.

CO₂ adszorpcióra utaló infravörös sávokat nem tudtunk kimutatni a Mo₂C/SiO₂-on. 873 K felett azonban a molibdén-karbid részlegesen oxidálódott a széndioxid hatására és molibdén-oxikarbiddá alakult, amit az etán képes visszaredukálni karbiddá.

A hordozó nélküli Mo₂C és a SiO₂ hordozó önmagában nagyon kis aktivitást mutatott az etán szén-dioxiddal történő dehidrogénezésében. Ennek oka a tiszta karbid kis fajlagos felületében (9,6 m²/g), valamint a SiO₂ hordozó inaktivitásában keresendő. A szilícium-dioxidra felvitt, nagy diszperzitású molibdén-karbid már aktív katalizátora volt az említett reakciónak. A folyamat viszonylag alacsony hőmérsékleten, már 800 K-en lejártszódott. A reakció fő terméke a hidrogén, a metán, az etilén, a szénmonoxid és a víz volt, de propánt, pentánt és benzolt is detektáltunk. Az etán szelektív oxidációjára utaló oxigéntartalmú termékeket egyáltalán nem találtunk.

A kontaktidő csökkentésével végzett mérések alapján megállapítottuk, hogy a széntartalmú termékek közül az etilén az elsődleges reakciótermék, mert képződési sebessége növekedett a kontaktidő csökkentésével. A katalizátorágyban tartózkodásának ideje elegendő volt a képződéséhez, de a továbbalakulásához vagy bomlásához már nem. A metán és a nagyobb szénatomszámú szénhidrogének képződése visszaszorult a kontaktidő csökkentésével, vagyis ezek a termékek másodlagos reakciók során képződtek.

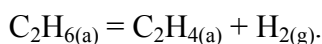
A fő reakcióút az etán oxidatív dehidrogénezése volt:



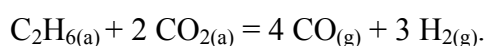
amit a képződött etilén és szén-monoxid arányának 1-hez közeli értéke is bizonyított.

Az elmondottak alapján valószínűsítettük, hogy a reakció első lépése a Mo₂C részleges oxidációja volt a CO₂ által, ami molibdén-oxikarbid képződéséhez vezetett. Az adszorbeálódott etán ezzel a molibdénhez kapcsolódó aktív oxigénnel reagált el etilén és

víz képződése közben. Ugyanakkor nem tudtuk egyértelműen kizárni a másik lehetséges reakciómechanizmust sem, aminek során a Mo_2C , a metánnal végzett kísérletekhez hasonlóan, aktiválta az etán C-H kötéseit, amelyek hasadásával lépcsőzetes dehidrogénezés játszódott le és etilén képződéséhez vezetett. A második reakcióút lejátszódására utalt az is, hogy jelentős mennyiségű hidrogénképződést tapasztaltunk, ezért mindenképpen számolnunk kellett az etán (nem oxidatív) dehidrogénezésével:

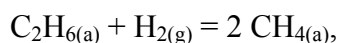


Ugyancsak növelte a hidrogéntermelést az etán száraz reformálása, aminek során szintézisgáz képződött:



Az utóbbi folyamat főleg magasabb hőmérsékleten vált jelentőssé. Ez egyértelműen megállapítható volt a $\text{C}_2\text{H}_4/\text{CO}$ arány változásából, ami 810 - 873 K között 1,0 körül alakult, majd folyamatosan csökkenve 963 K-en már csak 0,3 - 0,2 közötti értékű volt. Az etán (nem oxidatív) dehidrogénezése szénmonoxid nélküli etilént termelt, ezáltal növelte az $\text{C}_2\text{H}_4/\text{CO}$ arányt, s így részben kompenzálta a száraz reformálási folyamat szénmonoxid termelését.

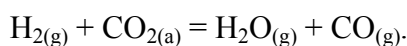
Az etán krakkolása egyéb szénhidrogénekké szintén lejátszódott, amit a metán keletkezése bizonyít:



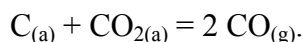
de erre a folyamatra nem volt közvetlen hatással a CO_2 . Megfigyeltük, hogy a reakció első perceiben rohamosan csökkent a metán képződésének sebessége, vagyis gyorsan csökkent azon savas centrumok száma, amelyek a krakkolás lejátszódásához szükségesek. Feltételeztük, hogy szénlerakódás okozta ezen aktív centrumok blokkolódását.

Az etán átalakulásának két fő reakcióútja, az oxidatív dehidrogénezése és a krakkolása, egymással párhuzamosan lejátszódó folyamatok voltak, amiket a kísérleti körülmények ellentétesen befolyásoltak. A hőmérséklet emelése és a kontaktidő növelése a krakkolásnak kedvezett, míg alacsonyabb hőmérséklet és kisebb tartózkodási idő mellett a dehidrogénezés volt a kedvezményezett folyamat.

A viszonylag nagy mennyiségű víz a (nem oxidatív) dehidrogénezés és a száraz reformálás során keletkező ugyancsak nagy mennyiségű hidrogén és a reaktáns gázelegyenben lévő CO_2 közötti reakcióban képződhetett:



A platinafémek esetén tapasztalt nagymértékű szénlerakódás kialakulása – amely valamilyen felületi $-CH_x$ fragment C-H kötéseinek egymást követő lépésekben történő szakadásával következik be – nem volt megfigyelhető a Mo_2C/SiO_2 rendszerben, az anyagmérleg számítások nem mutattak jelentős szénhiányt. A szén-dioxid jelenlétének tudható be ez a változás, hiszen a CO_2 nélkül végzett mérések során mindig megfigyelhető volt kisebb mértékű szénlerakódás. Ebből az észlelésből feltételezhető még a felületi szén és a szén-dioxid közötti reakció is:



873 K-en a szén-dioxid parciális nyomásának az etán parciális nyomás fölé növelése nem okozott jelentős változást a termékösszetételben és az etán konverziójában sem.

A reakció pontos mechanizmusának megismerése mindenképpen további vizsgálatokat igényel.

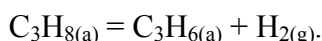
I. 6. 2. Propán dehidrogénezése Mo_2C és Mo_2C/SiO_2 katalizátorokon

TPD méréseink során a hordozó nélküli Mo_2C -on propán, magasabb hőmérsékleten pedig nyomokban propilén deszorpciót detektáltunk. A deszorpciós csúcsok nagyon kis intenzitását a Mo_2C kis fajlagos felületével indokoltuk. A Mo_2C/SiO_2 katalizátoron is kimutattunk fizisorbeált propánt. A hőmérséklet emelésével propilén és etilén távozott a felületről, ami erősen adszorbeált felületi formák képződésére utalt. A deszorbeálódott termékek mennyisége kicsi volt, amit a SiO_2 hordozó és a propán közötti nagyon gyenge kölcsönhatással magyaráztunk. Önmagában a SiO_2 hordozón nem észleltük sem propán deszorpcióját, sem egyéb termékek felületről történő távozását.

Infravörös spektroszkópiával azonosítottuk az adszorbeált felületi formákat. A 153 – 250 K-es hőmérséklet-tartományban történő propán adszorpciót követően a SiO_2 hordozós Mo_2C katalizátor IR vizsgálata során fizisorbeált propánra jellemző elnyelési sávokat detektáltunk. A hőmérséklet emelésével 573 K-en új sávok megjelenését tapasztaltuk, amelyek a felületi propán és a Mo_2C közötti erős kölcsönhatásra utaltak. Az új sávokat a felülethez kötött propilénhez rendeltük, vagyis az adszorpciót követően lejátszódott a propán dehidrogénezése és a képződött propilén kemisorpciója. Ellenőrzésként propilén adszorpciót is végeztünk. Az adszorbeált propilénre jellemző spektrális tulajdonságok megegyeztek a propán adszorpcióját követő, magasabb hőmérsékleteken lejátszódó reakció során képződött felületi termék spektrális

tulajdonságaival, vagyis bizonyítottuk a felületi propilén képződését. Hasonló infravörös spektroszkópia eredményeket kaptak a propán és a Pt/SiO₂ katalizátor közötti kölcsönhatás vizsgálatánál, vagyis a nagy diszperzitású Mo₂C a platinához hasonló aktivitást mutatott a propán adszorpciója során. Tiszta SiO₂ hordozón végzett infravörös vizsgálatok során, propán vagy propilén adszorpciót követően nem találtunk elnyelési sávokat, vagyis nem tudtunk adszorpciót kimutatni.

873 K-en a hordozó nélküli Mo₂C-ot vizsgálva a propán átalakulásának fő reakcióútja a propilénné történő dehidrogénezése volt, amely 44 %-os szelektivitással játszódott le:



A propán krakkolása is végbement, kisebb szénatomszámú szénhidrogéneket, etilént és metánt termelve 33 illetve 21 %-os szelektivitással:



Aromatizációs folyamatokra utaló nyomokat, benzol vagy toluol képződését, nem tapasztaltuk. A konverzió 7 % körül alakult, ami katalizátorunk kis fajlagos felületének is köszönhető (~ 8 – 10 m²/g). A hőmérséklet 773 – 873 K-es tartományban történő változtatása nem volt számottevő hatással a termékösszetételre, a dehidrogénezési és a krakkolási reakciók aránya nem változott jelentősen.

Mivel legnagyobb mennyiségben propilén képződött, ezért megvizsgáltuk a propilén reakcióját is Mo₂C-on. A propán dehidrogénezése során keletkező propilénből másodlagos reakciókban képződött termékeket akartuk így meghatározni. A propilén átalakulása azonban teljesen új termékeket adott, elsősorban C₄ és C₆ szénhidrogének képződtek (28 illetve 23 %-os szelektivitással), de benzol keletkezését is megfigyeltük (5 %). Ez az eredmény arra engedett következtetni, hogy a propán átalakulása során keletkező kisebb szénatomszámú termékek a propán krakkolásával keletkeztek, nem pedig a dehidrogénezés során képződött propilén továbbalakulásával. Vagyis a propán dehidrogénezése és a krakkolása egymással párhuzamosan játszódó folyamatok voltak. Meg kell jegyeznünk, hogy a propilén átalakulása igen kismértékű volt, 873 K-en mindössze 1 % körüli konverziót tapasztaltunk.

A SiO₂ hordozó nagyon kis aktivitást mutatott a propán átalakításában, 873 K-en a konverzió 2,5 % volt. Csak krakkolásra utaló termékeket detektáltunk.

A Mo₂C felvitele a SiO₂ hordozóra elég nagy diszperzitást biztosított ahhoz, hogy lényegesen nagyobb katalitikus aktivitást tapasztaljunk. 873 K-en 31 %-os konverziót

mértünk. Fő folyamat továbbra is a propán propilénné történő dehidrogénezése maradt, ami 38 %-os szelektivitással játszódott le. A propán krakkolása során keletkező etilén és metán képződését is megfigyeltük 13 illetve 16 %-os szelektivitással. Aromatizációs folyamatok lejátszódására utalt az aromás termékek megjelenése. A benzol és a toluol együttes szelektivitása 23 % volt.

A hőmérséklet csökkentésével egyre inkább a dehidrogénezés, a propilén képződése került előtérbe, miközben az aromatizációs és a krakkolási folyamatok visszaszorultak. 813 K alatti hőmérsékleten a propilén szelektivitása meghaladta a 80 %-ot.

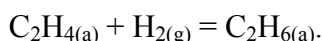
A térsebesség változtatásával végzett kísérleteink során a propilén szelektivitása folyamatosan emelkedett a kontaktidő csökkentésével, miközben a többi terméké csökkent. Ez arra utalt, hogy a propilén volt a reakció elsődleges terméke. Kisebb kontaktidőknél nem volt mód a propán dehidrogénezése során keletkező propilén továbbalakulására, vagyis az elsődleges reakció lejátszódása után már nem volt idő a másodlagos folyamatok végbemenetelére. Ennek eredményeként megnőtt a propilén aránya a termékösszetételben. Nagyobb kontaktidőknél azonban lehetőség nyílt a keletkező propilén továbbalakulásra, így aránya lecsökkent a képződött termékek között, miközben az átalakulása során keletkező termékeké megnőtt.

Ez alapján megállapítottuk, hogy az aromás termékek képződése másodlagos reakciók során történt, amely reakciók egyik partnere a propilén volt. Feltételezésünk szerint a benzol képződése a propilén dimerizációjával keletkező hexén gyűrűzárásával és dehidrogénezésével történt. A toluol képződéséhez a propilénen kívül buténre is szükség volt, ami a propán krakkolása során keletkező etilén dimerizációjával keletkezhetett. Vizsgálataink során kimutattuk bután és butének képződését, ami alátámasztja elképzelésünket.

Az aromatizációs folyamatok lejátszódása erősen savas katalitikus centrumokat igényel. Kísérleteink során a szilícium-dioxid hordozón nem tapasztaltuk aromás termékek képződését, vagyis a szilika -OH csoportjai nem alkalmasak az aromatizációs folyamatok katalizálására. Mivel a $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ katalizátoron benzol és toluol képződését tapasztaltuk, ezért az aromatizációnak a molibdén-karbidon kellett lejátszódnia. A metán és a Mo_2C kölcsönhatásának vizsgálata során kimutatták, hogy a molibdén-karbid a felületén kialakuló $-\text{CH}_3$ és $-\text{CH}_2$ fragmenteket képes etilénné összekapcsolni.^{77,78} Propilénnel végzett kísérleteink során megállapítottuk, hogy a propilén aromatizációja lejátszódott már magán a Mo_2C -on is, nem volt szükség az esetleges hordozó savas centrumaira. Hasonló megfigyelést tettek az etán dehidrogénezésénél is $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ katalizátoron.⁷⁰

Az aromás termékekkel ellentétben az etilén szelektivitására kezdetben alig volt hatással a kontaktidő csökkentése, ami ismét az etilén és a propilén képződésének függetlenségére enged következtetni, vagyis a propán dehidrogénezésének és krakkolásának párhuzamos lejátszódására. Ugyanakkor a térsebesség további növelése kis mértékben csökkenti a keletkező etilén és metán mennyiségét, vagyis a krakkolás összetettebb, időigényesebb folyamatnak tűnik a dehidrogénezésnél.

A dehidrogénezés során nagy mennyiségben keletkezett hidrogén jelenléte miatt számolnunk kell az ellentétes irányú reakciókkal, a hidrogéneződésekkel is. Itt elsősorban a propán krakkolása során keletkezett etilén hidrogéneződéséről van szó:



Etán képződését megfigyeltük a hordozómentes Mo_2C és a $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ katalizátor vizsgálata során is.

I. 6. 3. Propán dehidrogénezése ZSM-5 és $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZSM-5}$ katalizátorokon

Propán adszorpciót követő TPD méréseink során, alacsony hőmérsékleten propán deszorpciót találtunk mindkét katalizátoron, ami a felületen fizisorbeálódott propán jelenlétére utalt. Magasabb hőmérsékleteken etilén, metán és propilén távozott a felületről, ami erősen kötött felületi formák jelenlétére engedett következtetni. Mo_2C jelenlétében a deszorpciós csúcsok magasabb hőmérsékleten jelentek meg, mint a H-ZSM-5 hordozó esetén, ami erősebb kölcsönhatás kialakulására utalt. A felületen megkötött komponensek mennyisége lényegesen nagyobb volt, mint a $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ esetén.

Infravörös spektroszkópiai méréseket végezve a $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ rendszerénél tapasztaltakkal megegyező eredményekre jutottunk, vagyis a hőmérséklet emelésével erős kölcsönhatás alakult ki a propán és a katalizátor között. A kialakuló felületi formák is azonosak voltak: adszorbeált propánt, propilént és propilidint mutattunk ki.

A SiO_2 hordozós Mo_2C -tól teljesen eltérő katalitikus viselkedést tapasztaltunk a H-ZSM-5 és a $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZSM-5}$ mintákon. Ezek a katalizátorok lényegesen nagyobb aktivitást mutattak a propán átalakításában. A termékek között nagyobb arányban szerepeltek aromás vegyületek, amiket SiO_2 hordozós minták esetén kis mennyiségben, vagy csak nyomokban detektáltunk.

Kísérleteink során H-ZSM-5 hordozón 770 K felett tapasztaltunk mérhető nagyságú aktivitást a propán átalakításában. Fő termék az etilén, a metán és a propilén volt, ami krakkolási és dehidrogénezési reakciók lejátszódására utalt. Aromás vegyületek csak igen

kis mennyiségben képződtek. A hőmérséklet emelésével azonban egyre inkább előtérbe került az aromatiszáció, miközben a dehidrogénezési termék, a propilén aránya csökkent a képződött termékek között. 873 K-re 53 %-os konverzió mellett már 16 %-os szelektivitással képződtek aromás szénhidrogének, a propilén szelektivitása pedig 12 % volt. A hőmérséklet további növelésével 973 K-en 33 %-os benzol és toluol szelektivitást mértünk, miközben a propilén képződése egyre inkább háttérbe szorult (7 - 8 %-os szelektivitás). Ugyanakkor továbbra is a krakkolás maradt a fő reakcióút.

A Mo_2C felvitele a H-ZSM-5 hordozóra látványos változást eredményezett a termékösszetételben. A propán konverziója kismértékben csökkent ugyan a H-ZSM-5 hordozóhoz képest, de lényegesen nagyobb volt a hordozó nélküli Mo_2C -nál tapasztaltnál. Az aromás termékek szelektivitása jelentősen megnőtt. 873 K-en, 45 %-os konverzió mellett a benzol és a toluol együttes szelektivitása 46 % volt. A hőmérséklet csökkentésével az aromatiszáció háttérbe szorult; egyre nagyobb arányban képződött etilén és propilén, a propán dehidrogénezésének és krakkolásának termékei.

873 K-en a kontaktidő csökkentésével az etilén és a propilén képződése került előtérbe, szelektivitásuk végig növekedett, tehát ezek a vegyületek tekinthetők a reakciók elsődleges termékeinek. A benzol és a toluol szelektivitása folyamatosan csökkent, ami arra utalt, hogy másodlagos reakciók során képződtek. Az metán képződése alig változott a kontaktidő csökkentésével. Megállapítottuk, hogy elsődleges folyamatként továbbra is a propán krakkolása és dehidrogénezése játszódik le, egymással párhuzamosan. Az így keletkező etilén és propilén a hőmérséklet növelésével egyre nagyobb arányban alakul tovább benzol és toluol képződése közben.

A propán H-ZSM-5 hordozón történő aromatiszációjának elfogadott mechanizmusa szerint első lépés a propán aktiválása, melynek során H^+ -ion absztrakcióval karbónium kation keletkezik.⁴⁹ A képződött dimetil-karbónium kation propilénné alakulhat, vagy elreagálhat a telítetlen szénhidrogénekkel. Ezzel párhuzamosan lejátszódhat az alkének (propilén és etilén) krakkolása is kisebb szénatomszámú szénhidrogéneket termelve. A zeolit hordozó savas centrumain a propilén és az etilén oligomerizációja is megtörténik.⁴⁹ Két propilén vagy három etilén molekula kapcsolódásával hexén képződik, mely gyűrűzárással ciklohexánt ad, amely dehidrogénezés során aromatiszálik, s benzol képződik. A toluol képződése hasonlóan játszódik le, de ebben az esetben az etilén dimerizációjával keletkező butén kapcsolódik a propilénnel, majd az így keletkező heptén hatos gyűrűvé záródva metil-ciklohexánt alkot, melynek aromatiszációja során keletkezik a toluol. Kísérleteiben az etilén dimerizációja során keletkező butént kimutattuk, de a

nagyobb szénatomszámú telítetlen alkéneket vagy gyűrűs alkánokat nem észleltünk, ami reakciókörülményeink között mutatott kis stabilitásukkal és rövid élettartamukkal magyarázható.

A Mo_2C kedvező hatása a dehidrogénező aktivitásában rejlik, amely elősegíti a propilén kialakulását. Ezt a hatását a SiO_2 hordozó esetén is megfigyeltük, ahol a keletkező propilén csak kis mértékben tudott továbbalakulni, mivel nem voltak kellően aktív savas centrumok az oligomerizáció vagy az aromatiszódásához. Ugyanakkor a H-ZSM-5 hordozón nagy szelektivitással játszódott le a propilén krakkolása is az aromatiszódása mellett. A Mo_2C felvitele a hordozóra lényegesen megnövelte az aromás termékek képződésének arányát a krakkolás termékeihez képest, vagyis a Mo_2C másik fontos szerepe a H-ZSM-5 hordozó erősen savas centrumainak tompítás. Ez részben az impregnálás során bekövetkező ioncserének köszönhető, részben pedig a karbid előállítása során alkalmazott magas hőmérsékletnek és redukzív atmoszférának. A legaktívabb centrumok már a karbidizálás során elreagálhatnak az alkalmazott szénhidrogénnel, s a krakkolási reakcióban keletkező szén lerakódik ezeken a centrumokon, vagy a közvetlen közelükben. A másik lehetőség, hogy a keletkező karbid-szigetek befedik ezeket az erősen savas centrumokat, s így tompítják hatásukat.

A reakciók első 50 - 60 percében a $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZSM-5}$ katalizátor veszített aktivitásából. Az aktivitáscsökkenés azzal magyarázható, hogy a propán krakkolása során keletkező szén a katalizátor felületén maradt és blokkolta annak centrumait, így csökkentve aktivitásukat. A felületi szénlerakódás magas hőmérsékleten végzett hidrogénezéssel eltávolítható volt. 873 K-en hidrogénáramban végzett előkezelés kis mértékben javított a katalizátor aktivitásán, a 973 K-en végzett kezelés pedig visszaállította a kiindulási állapotot.

I. 6. 4. Propán oxidatív dehidrogénezése $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ -on

300 K-en gázfázisú CO_2 jelenlétében végzett kísérleteink során nem találtunk adszorpcióra utaló infravörös elnyelési sávokat a $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ felületén. 773 K fölé fűtve a mintát, majd szobahőmérsékletre visszahűtve, adszorbeált CO-t mutattunk ki, ami a CO_2 disszociációjára, a CO_2 és a molibdén-karbid között játszódó reakcióra utalt.

Az XPS vizsgálatokkal megállapítottuk, hogy 873 K-en a CO_2 lassan elreagált a molibdén-karbiddal. Szén-dioxidos kezelés hatására a Mo(3d)-re jellemző emissziós dublett fokozatosan kiszélesedett és eltolódott a nagyobb kötési energiák irányába, ami a fémes molibdénhez képest többféle oxidált állapot kialakulását jelentette. Részlegesen

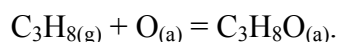
oxidált molibdént tartalmazó karbid, úgynevezett molibdén-oxikarbid keletkezett. Propán és széndioxid elegyével végezve ugyanezt a vizsgálatot csak nagyon kismértékű oxidációra utaló eltolódást tapasztaltunk.

A SiO_2 hordozó és a Mo_2C ismét igen kis katalitikus aktivitást mutatott a reakcióban, 0,2 illetve 0,6 %-os konverziót mértünk a mintákon 873 K-en.

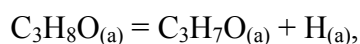
A $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ katalizátor aktivitása jelentősen csökkent, ha propán mellett CO_2 -ot is tartalmazott a reagáló gázelegy. A konverzió 31 %-ról 6 %-ra esett. Ugyanakkor lényegesen megnőtt a dehidrogénezés során keletkező propilén szelektivitása: 38 %-ról 82 %-ra, miközben aromás termék szinte alig képződött. A szén-dioxid szerepe lehetett pusztán az aromatizáció gátlása, ami szintén a propilén szelektivitásának növekedését okozta volna. Ebben az esetben a tiszta propánnal végzett kísérletekben keletkező propilén, és a propilén aromatizációjából keletkező benzol és toluol együttes szelektivitásának körülbelül meg kell egyeznie a CO_2 jelenlétében tapasztalt propilén szelektivitással. A két érték azonban eltért, az együttes szelektivitás csak 61 % volt, ami 21 %-kal kevesebb, mint a propilén szelektivitása a második reakcióban. Vagyis CO_2 jelenlétében lényegesen nagyobb dehidrogénező aktivitást tapasztaltunk. Eredményeink alapján feltételeztük, hogy a szén-dioxid jelenléte új reakcióutat nyitott meg a propán átalakulása számára.

Az új reakcióút első lépése a CO_2 kemisorpciója a molibdén-karbidon, aminek következtében a molibdén-karbid részlegesen oxidálódik és molibdén-oxikarbid képződik. Ezt XPS méréseinkkel bizonyítottuk.

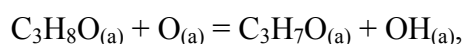
A következő lépésben a gázfázisú propán adszorbeálódik a molibdén-oxikarbid aktív oxigénjén, hasonlóan a propán molibdén-oxidon lejátszódó reakciójához, majd elreagálva vele oxigéntartalmú felületi formát képez:



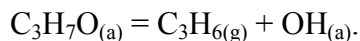
Ezt követően megtörténik a C-H kötés hasadása. Ez a folyamat a propán második, metilén-jellegű szénatomján könnyebben lejátszódik, mint a metil-csoportjain, mert ez a kötés gyengébb és a képződő közti termék is stabilisabb. Ez a lépés lejátszódhat redukált katalitikus centrumokon:



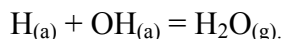
de elképzelhető, hogy a szomszédos molibdén-karbid centrum aktív oxigénje is szerepet kap a folyamatban:



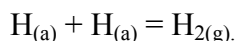
Következő lépésként a felületi $C_3H_7O_{(a)}$ forma elbomlik, felületi OH és propilén képződése közben. Egy időben végbemegy a propilén deszorpciója is:



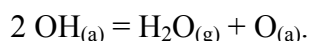
Az első, a redukált centrumon lejátszódó folyamat esetén felületi $H_{(a)}$ és $OH_{(a)}$ formák vannak jelen, amelyek egymással rekombinálódhatnak víz képződése közben:



Ebben a folyamatban a katalitikus centrum aktív oxigénje távozik a felületről, de egy újabb CO_2 molekula adszorpciójával és reakciójával a molibdén-oxikarbid ismét kialakul, és a ciklus folytatódhat tovább. Az adszorbeálódott H atomok azonban egymással is rekombinálódhatnak gázfázisú hidrogént képezve:

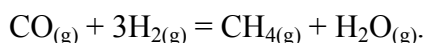
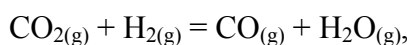
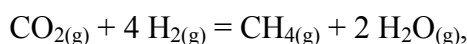
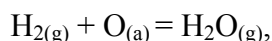


A második, a két szomszédos, aktív oxigént tartalmazó centrumon lejátszódó modell szerint a felületen $OH_{(a)}$ csoportok maradnak vissza, amelyek szintén rekombinálódhatnak víz és adszorbeált oxigén képződése közben:



A folyamat eredményeként ismét elvesztettünk egy aktív oxigént, de a másik centrumunk változatlanul visszamaradt. A CO_2 oxigénjére van szükség, hogy a folyamat ne álljon le.

Nem szabad megfeledkeznünk a dehidrogénezés során keletkezett nagy mennyiségű hidrogénről sem, ami szintén részt vehet különböző reakciókban, amely reakciók egy része már gázfázisban is lejátszódik 873 K-en vagy magasabb hőmérsékleten.



Mivel ezekben a reakciókban víz is képződik, így értelmezhetjük a kísérleteink során keletkezett nagy mennyiségű víz eredetét.

A hőmérséklet emelésével a propán dehidrogénezése háttérbe szorult, s egyre inkább a krakkolása volt a fő folyamat, nőtt az etilén és a metán szelektivitása, miközben a propiléné csökkent. A leírt reakciómechanizmus háttérbe szorult magasabb hőmérsékleteken.

A kontaktidő csökkentése az általunk vizsgált tartományon belül nem okozott látványos változást a termékösszetételben. Ez a dehidrogénezési és a krakkolás reakciók

függetlenségére utalt. A nagy kontaktidőknél kismértékű propilén szelektivitás csökkenés azt sugallta, hogy a krakkolás folyamata lassabban játszódik le a dehidrogénezésnél, nagyobb kontaktidőt igényel.

Ugyancsak függetlennek bizonyult a termékösszetétel a szén-dioxid koncentrációjától, 6 tf%-tól 50 tf% CO₂-tartalomig változatlan maradt a képződött termékek összetétele. Nagy eltérést tapasztaltunk azonban a CO₂ jelenléte nélkül végzett kísérletekhez képest.

II.
HNCO és NCO felületi kémiája
Pd(100) egykristályon

II. 1. Bevezetés

II. 1. 1. NO + CO reakció vizsgálata

A belsőégésű motorok égéstermékében keletkező környezetkárosító gázok katalitikus átalakítása igen széles körben vizsgált probléma. Három fontos folyamatot érdemes elkülöníteni: a képződött nitrogén-oxidok (elsősorban nitrogén-monoxid) nitrogénné történő redukálását, valamint a tökéletlen égés során keletkező CO és az el nem égett szénhidrogének oxidálását szén-dioxiddá és vízzé.

A szén-monoxid oxidációjához szükséges oxigénatomokat molekuláris oxigén hasításából, vagy nitrogén-monoxid disszociációjából lehet legegyszerűbben előállítani. Az utóbbi reakció különösen figyelemreméltónak bizonyult, hiszen a nitrogén-monoxid redukciója során keletkező oxigénatommal közvetlenül elvégezhető a szén-monoxid oxidációja, további reaktánsok (mint például oxigén) és reakciólépések alkalmazása nélkül, miközben a nitrogén-monoxidból is veszélytelen nitrogén képződik. Ez az oka annak, hogy az NO + CO reakció vizsgálata nagyon nagy figyelmet kapott az elmúlt évek során.

A reakciót elsősorban nemesfém-tartalmú (Pt, Pd, Rh, Ir, Ru és Cu) katalizátorokon tanulmányozták, oxid- (főleg Al_2O_3 és SiO_2) és zeolit (ZSM-5) hordozót alkalmazva. A polikristályos rendszereken végzett infravörös spektroszkópiai kísérletek közös eredménye az volt, hogy a NO szén-monoxiddal történő redukciója során adszorbeált izocianát képződik.¹³⁶⁻¹⁴¹ Azonos fém alkalmazása esetén a hordozó anyagi minőségétől függően széles tartományban változott az izocianátra jellemző infravörös elnyelési sáv (NCO aszimmetrikus vegyértékrezgés) helyzete. Hordozós Pt katalizátorok vizsgálatánál a legmagasabb hullámszámot SiO_2 hordozó esetén találták (2318 cm^{-1}), míg a legalacsonyabbat TiO_2 hordozónál (2210 cm^{-1}).¹⁴² Ugyancsak függött a hordozótól a képződött NCO termikus stabilitása: a Pt/ TiO_2 rendszer esetén a képződött izocianát nagyon gyorsan elbomlott már 573 K -en, ugyanakkor Pt/ SiO_2 katalizátoron még 673 K -en is megfigyelhető volt, amit az Si---NCO kötés nagy stabilitásával magyaráztak.¹⁴³ Sikerült elkülöníteni a fémhez és a hordozóhoz kötött NCO-ra jellemző infravörös sávokat. Érdekes észrevétel volt, hogy a felületen adszorbeált NCO mennyisége több mint egy nagyságrenddel meghaladta a felületi fématomok számát.¹⁴⁴ A fenti eredmények birtokában megállapították, hogy az NCO a fémcentrumokon képződik, majd az izocianát átvándorol a hordozóra („spillover” effektus), ahol felhalmozódik, s így igen intenzív infravörös abszorpciót okoz.^{145,146} Megfigyelték, hogy hordozós réz katalizátorokon sokkal stabilisabb az NCO, mint platinafémeken. Az utóbbi rendszerekben az NCO 300 K felett

már nem mutatható ki a fémhez kötve, mert vagy elbomlik, vagy átvándorol a hordozóra. Hordozós Cu esetén azonban 473 K-ig kimutatható a rézhez kötött izocianát, és sokkal kisebb mértékű volt az NCO hordozóra történő átvándorlás, mint a többi nemesfém esetén.¹⁴⁷

Nagyon sok dolgozat látott napvilágot, amelyekben nitrogén-monoxid széndioxiddal vagy szénhidrogénnel történő redukciója során a katalizátorok felületéhez (a hordozóhoz vagy a fém részecskékhez) kötődött izocianát képződését mutatták ki és stabilitását vizsgálták. Az infravörös tulajdonságok megegyeztek a kezdeti dolgozatokban tapasztaltakkal, tovább erősítve a fémcentrumokon képződött NCO hordozóra történő átvándorlásának elméletét.

Mivel az NCO képződése egyértelműen a fémen történik, ezért következő lépésként fémgykristályokon végeztek modellkísérleteket. Ezen kísérletek pontosabb képet adtak az NCO képződésének és bomlásának mechanizmusáról.

II. 1. 2. NCO vizsgálata fémgykristályokon

Az ultranagy-vákuum kamrákban alkalmazható kis nyomásokon nem sikerült az $\text{NO} + \text{CO}$ reakció során felületi NCO-t kimutatni, ezért más módszert kellett találni az adszorbeált izocianát-réteg kialakítására: alacsony hőmérsékleten izociánsavat (HNCO) adszorbeáltattak a fémfelületre, majd ezt termikusan bontották. A bomlás során felületi NCO és adszorbeált H keletkezett.

Pt(111) felületen 100 K-en az izociánsav molekulárisan adszorbeálódott többréteges borítottságot kialakítva, 150 K-re fűtve a mintát a borítottság egyrétegeessé vált, majd 250 K-en a HNCO elbomlott adszorbeált CO és nitrogén-tartalmú felületi termékek képződése közben, anélkül hogy stabilis izocianát kimutatható lett volna elektron-energiaveszteségi spektroszkópiával (EELS).¹⁴⁸

Laboratóriumunkban Pt(110) és Rh(111) felületeket vizsgálva hőmérséklet-programozott deszorpció (TPD) mérésekkel és elektron-energiaveszteségi spektroszkópiával kimutatták, hogy a HNCO disszociációja 150 K körül adszorbeált NCO-ot és hidrogént eredményez. A keletkezett NCO-ot 310 – 330 K-ig lehetett kimutatni a felületen.^{149,150} Az NCO bomlásából származó CO 400 K körül, a N_2 550 K felett távozott a felületről. Ez utóbbi termék képződésének sebesség-meghatározó lépése az adszorbeált N-atomok rekombinációja volt. Az eredmények alapján megállapították, hogy UHV

körülmények között, szobahőmérséklet közelében az izocianát nem stabilis platinafémeken.

Reflexiós abszorpciós infravörös spektroszkópia (RAIRS) segítségével kutatócsoportunkban kimutatták, hogy Rh(111) felületen a preadszorbeált oxigén megnövelte a felületi NCO mennyiségét, és közel 60 K-nel megemelte termikus stabilitásának hőmérséklethatárát.¹⁵¹

Ru(001) felületen szén-monoxid és koadszorbeált NO disszociációjából származó nitrogénatom reakciójában NCO képződést figyeltek meg.¹⁵²⁻¹⁵⁴ Megállapították, hogy adszorbeált O jelenléte elengedhetetlen feltétele az $N_{(a)} + CO_{(a)} \rightarrow NCO_{(a)}$ reakció lejátszódásának. Az NCO képződése 270 K-en kezdődött el, az aszimmetrikus vegyértékrezgésére jellemző infravörös sáv intenzitása 328 K-ig növekedett, majd a hőmérséklet további emelésével 373 K-re teljesen eltűnt.

300 K-en Cu(111) felületen a HNCO nem adszorbeálódik, de készségesen reagál preadszorbeált oxigénnel NCO képződése közben.¹⁵⁵ A javasolt reakciómechanizmus szerint az izociánsav hidrogénje reakcióba lép az adszorbeált oxigénatommal, miközben az egymás melletti adszorpciós helyeken hidroxilcsoport és izocianát képződik. EELS mérések alapján a keletkező NCO 400 K-ig stabilis maradt a felületen.

Cu(100) egykristályon 300 K-en felülethez kötött NCO-t állítottak elő izociánsav disszociatív adszorpciójával, valamint dician (C_2N_2) vagy hidrogén-cianid (HCN) preadszorbeált oxigénnel történő reakciójával.¹⁵⁶⁻¹⁵⁸ A létrehozott izocianát bomlása 400 K-en kezdődött meg.

Fémfelület	$\nu_{as}(NCO)$
Rh(111) ^{150,151}	2160 cm ⁻¹
Ru(001) ¹⁵²⁻¹⁵⁴	2192 cm ⁻¹
Cu(100) ¹⁵⁶⁻¹⁵⁸	2198 - 2201 cm ⁻¹

9. táblázat. NCO aszimmetrikus vegyértékrezgésének helyzete különböző fémfelületen.

Az eddigi eredményeket összefoglalva megállapíthatjuk, hogy orientált platinafémeken a felületi izocianát kis termikus stabilitással rendelkezik: bomlása már alacsony hőmérsékleten elkezdődött, és 300 – 400 K közötti tartományban teljessé vált, adszorbeált CO és atomos H keletkezése közben. Az NCO-ra jellemző aszimmetrikus vegyértékrezgést a 2160 – 2206 cm⁻¹-es hullámszámtartományban figyelték meg

(9. táblázat). Ugyancsak általános megfigyelésnek tekinthető, hogy adszorbeált oxigén megnövelte az izocianát felületi stabilitást.

A 10. táblázatban feltüntettük a gázfázisban és a szilárd állapotban lévő HNCO-ra jellemző vegyértékrezgésekhez tartozó hullámszámokat.¹⁵⁹ Természetesen nem csak az izociánsav, hanem az izocianát szimmetrikus vegyértékrezgése is infravörös aktív. Szilárd felületen adszorbeálódva azonban igen kis fajlagos abszorbanciája miatt nagyon ritkán mutatható ki. A $\nu_{as}(\text{NCO})/\nu_s(\text{NCO})$ relatív intenzitás arány Cu(100) felület esetén 174, míg Ru(001) esetén 15, ami az adszorbeált rétegben lévő molekulák kis száma miatt szinte lehetetlenné teszi a detektálást.¹⁵⁸

Vegyértékrezgés	$\text{HNCO}_{(g)}$	$\text{HNCO}_{(s)}$
$\nu(\text{NH})$	3531 cm^{-1}	3133 cm^{-1}
$\nu_{as}(\text{NCO})$	2274 cm^{-1}	2246 cm^{-1}
$\nu_s(\text{NCO})$	1327 cm^{-1}	1326 cm^{-1}

10. táblázat. Gázfázisú és szilárd állapotú HNCO vegyértékrezgései.

Alapvető különbség a polikristályos és az egykristályos rendszerek között az alkalmazott nyomás nagysága („pressure gap”): a katalitikus méréseket atmoszférikus vagy nagyobb nyomáson végezzük, míg az egykristályokon végzett elektronspektroszkópiai kísérletek UHV körülményeket igényelnek. A két eltérő kísérleti rendszer által szolgáltatott eredmények összevetése egyrészt kinetikai adatok alapján történő számítások, modellezések segítségével történhet¹⁶⁰, másrészt pedig a reakciókörülmények megfelelő módosításával, vagyis a nyomásviszonyok közelítésével. Ez utóbbira egyre több példát találhatunk a RAIRS módszerrel felszerelt UHV készülékekben végzett mérések között, hiszen ez a módszer alkalmas nagyobb nyomású kísérletek végrehajtására is.

25 mbar nyomáson megvizsgálták az $\text{NO} + \text{CO}$ reakciót Pd(111) és Pd(100) felületeken 650 K hőmérsékletig. A reakció lejátszódását a gázfázis infravörös spektroszkópiás analízisével követték. A Pd(111) felületet ötször aktívabbnak találták, mint a Pd(100)-t. Ugyanakkor a Pd(100) sokkal hatékonyabbnak bizonyult a $\text{NO}_{(a)}$ disszociációjában. Mindezek ellenére egyik esetben sem találtak izocianátra utaló sávokat.^{161,162}

Pd(111) felületen 240 mbar nyomású, 2 : 3 arányú $\text{NO} + \text{CO}$ gázelegy reakcióját tanulmányozták 300 – 650 K közötti hőmérséklettartományban. A hőmérséklet emelésével

600 K-en egy új infravörös abszorpciós sáv megjelenését tapasztalták 2243 - 2256 cm^{-1} -nél, amely 300 K-re hűtés és evakuálás után is a felületen maradt.^{163,164} Következő kísérletben a Pd(111) mintát 600 K-re fűtötték, majd fokozatosan növelték a reaktáns gázelegy nyomását (2:3 arányú NO + CO) 10^{-6} mbar-ról indulva. A nyomást 0,6 mbar fölé emelve ismét az előbb említett sávot detektálták, amit adszorbeált NCO-hoz rendeltek.¹⁶⁵

A fenti közlemények szerint palládium felületen a NO + CO reakció során keletkező NCO termikus stabilitása lényegesen nagyobb, mint a többi platinafém esetén. Ugyanakkor az NCO vegyértékrezgése is magasabb hullámszámnál található, mint más fémegykristályon. Feltételezték, hogy a nagyobb hullámszám oka az, hogy a létrejött NCO elreagál a palládium tömbi hidrogénjével HNCO-t adva.

Ez a két tény hívta fel figyelmünket arra, hogy tanulmányozzuk Pd(100) felületen a HNCO adszorpcióját, a disszociációjából származó NCO stabilitását, valamint meghatározzuk az adszorbeált izocianát aszimmetrikus vegyértékrezgéséhez tartozó elnyelési frekvenciát.

II. 1. 3. CO adszorpció Pd(100) felületen

Fémfelületeken az $\text{NCO}_{(a)}$ a hőmérséklet emelésével fokozatosan elbomlik adszorbeált CO és atomos nitrogén képződése közben, ezért érdemes röviden áttekintenünk a CO adszorpciójával kapcsolatos fontosabb eredményeket Pd(100) egykristályon.

Bradshaw és munkatársai 300 K-en vizsgálták a CO adszorpcióját Pd(100) felületen.^{166,167} Infravörös spektroszkópiával 1895 – 1997 cm^{-1} közötti tartományban figyeltek meg kétszeresen koordinált („bridge”) $\text{CO}_{(a)}$ vegyértékrezgésére jellemző sávot. A felületi CO borítottság növelésével a sáv helyzete fokozatosan tolódott el a nagyobb hullámszámok irányába.

LEED mérések alapján megállapították, hogy 300 K-en a tiszta felület borítottságát fokozatosan növelve $\Theta = 0,4$ -ig, a CO molekulák azonos adszorpciós helyeket foglaltak el. Elhelyezkedésük rendezetlen volt, az infravörös elnyelési sáv helyzete 1895 – 1930 cm^{-1} között változott. A borítottságot tovább növelve rendezettebbé vált az adszorbeált réteg, s maximális szimmetriáját $\Theta = 0,5$ -nél érte el. Ebben a tartományban az 1930 cm^{-1} -nél lévő infravörös sáv fokozatosan gyengült, miközben 1949 cm^{-1} -nél egy erősödő elnyelést figyeltek meg. A CO borítottság további növelésével az 1949 cm^{-1} -nél lévő sáv is eltolódott, egészen 1997 cm^{-1} -ig. Ez az új sáv szélesebb volt a korábbiaknál, ami arra utalt, hogy az adszorbeált CO molekulák már nem azonos centrumokat foglaltak el a felületen.

Ezt LEED mérésekkel is alátámasztották: $\Theta = 0,5$ borítottság felett megváltozott a CO molekulák felületi szimmetriája. A molekulák szorosabban helyezkedtek el, kisebb-nagyobb mértékben elmozdultak eddigi helyzetüktől, vagy a fématomokhoz, vagy a többszörösen koordinált centrumokhoz közeledtek. A végeredmény egy olyan elrendeződés volt, amelyben a CO molekulák különböző koordinációjú helyeket foglaltak el a felületen, de az egész adszorpciós réteg átlagosan továbbra is kétszeres koordinációt mutatott. A felületi változások fő okaként a fém elektronrendszerének közvetítésével lejátszódó indirekt kölcsönhatást említették a dipólussal rendelkező szén-monoxid molekulák között.

A CO expozíció során nagyobb nyomást alkalmazva sikerült kimutatni egy új abszorpciós sávot 2096 cm^{-1} -nél, amit a lineárisan kötött szén-monoxidhoz rendeltek („on-top” vagy „linear”). A nagyobb nyomás gyorsabb adszorpciót eredményezett, a hirtelen elért nagy borítottság pedig kisebb mobilitást engedett az adszorbeálódott molekuláknak, ezért néhány CO molekula közvetlenül kapcsolódott a Pd atomokhoz, energetikailag kedvezőtlen helyeket elfoglalva. Ezek a molekulák azonban fűtésre vagy evakuálásra azonnal deszorbeálódtak a felületről.

Az eredményeket összefoglalva megállapíthatjuk, hogy a lineárisan kötött CO-ra jellemző infravörös elnyelési sáv 2000 cm^{-1} felett, a kétszeresen koordinált CO-ra jellemző pedig $1895 - 1997\text{ cm}^{-1}$ közötti tartományban jelent meg a spektrumokon. Pd(100) felületen magasabb koordinációs számú helyen történő szén-monoxid adszorpcióról nem található adat az irodalomban. Pd(111) felületen a háromszoros koordinációjú adszorpciós helyekhez kötődő szén-monoxidot $1800 - 1880\text{ cm}^{-1}$ között figyelték meg.

II. 2. Kísérleti körülmények

II. 2. 1. Kísérleti berendezés

Kísérleti berendezésünk egy kétkamrás ultranagy-vákuum készülék, melyben az alapnyomás 5×10^{-10} mbar (26. ábra). A vákuumot turbomolekuláris pumpák segítségével állítottuk elő, melyek működéséhez szükséges háttérnyomást rotációs szivattyúk biztosították.

A készülék alsó kamrájában található Ar^+ -ionágyúval (PSP ISIS3000) a minták tisztítását végeztük. Az előkezelés után a felület tisztaságát Auger elektronspektroszkópiával (Physical Electronics) ellenőriztük. A különböző módszerekhez tartozó mérőhelyekhez egy manipulátor segítségével pozícionáltuk a mintát. Ugyancsak az alsó kamrában található egy Balzers (Prisma QMS 200) típusú tömegspektrométer, amelyet a gázfázis analízisére és a hőmérséklet-programozott deszorpció (TPD) mérések elvégzésére használtunk.



26. ábra. A kísérleti berendezés fényképe.

Mintánk a manipulátor segítségével mozgatható az előkezelő kamra és a felső kamra között. A két kamra egy kapuszelep zárásával teljesen elkülöníthető, egymástól függetlenül működő pumparendszerek segítségével külön-külön is evakuálható. Ennek

köszönhetően a felső kamrában ultranagy-vákuum és atmoszférikus körülmények között is végezhetünk méréseket, miközben az alsó UHV (ultrahigh vacuum) kamra berendezései zavartalanul működhetnek.

A felső kamra az infravörös spektrométer fényútjában helyezkedik el, mindkét oldalán egy-egy CaF_2 ablakkal, amely az infravörös fény számára átlátszó (4000 - 950 cm^{-1} -es tartományban). Az IR-fény szén-dioxid- és víz-mentes fényútban, tükörrendszer segítségével jut az FT-IR spektrométerből a Hg-Cd-Te (MCT) IR detektorba. A spektrométert elhagyó fénynyalábot egy homorú tükör a minta felületére fókuszálja, majd a reflektált fényt egy gyűjtőtükör a detektorra juttatja.

A RAIRS méréseket Mattson Research Series FT-IR spektrométerrel végeztük. Az infravörös spektrumokat 512 ismétlési számmal (scan) vettük fel, 4 cm^{-1} felbontóképesség alkalmazásával. A spektrumokat rögzítése „in situ” történt, az adott hőmérsékleten és nyomáson.

II. 2. 2. Pd(100) felület előkezelése

Szubsztrátumként jól definiált Pd(100) egykristályfelületet használtunk. A megfelelő orientációjú lapokat mechanikus polírozással 0,5° pontossággal hoztuk létre. A felhasznált egykristály 99,99 % tisztaságú volt, 8 mm átmérőjű és 1,5 mm vastagságú.

Mintánk tisztítását ionágyúval létrehozott nagyenergiájú Ar^+ -ionokkal végeztük ($1,5 \times 10^{-5}$ mbar Ar nyomáson, 1,5 keV ionenergiával és 11 μA ionárammal). A bombázás szobahőmérsékleten 10 percig, majd 650 K-en újabb 10 percig történt. Ezután a mintát néhány percre 1200 K-re fűtöttük a felületi rendezettség kialakításának elősegítésére.

A minta tisztaságát Auger elektron-spektroszkópiával ellenőriztük. A palládiumra jellemző legintenzívebb emissziók 243, 279 és 330 eV elektronenergiánál jelennek meg a spektrumokon. Szennyezőként elsősorban szenet (272 eV) és kenet (152 eV) találtunk. Ha a felületünk szennyezetnek bizonyult, akkor megismételtük az előkezelést egészen addig, amíg csak Pd-ra jellemző Auger átmeneteket találtunk.

Az egykristály fűtését a minta mögé rögzített 150 W maximális teljesítményű W-szálon átfolyó áram segítségével valósítottuk meg. A folyamatos hűtést a mintával termikus kapcsolatban lévő cseppfolyós N_2 -nel töltött áramlásos hűtőrendszer biztosította. A hőmérsékletet az egykristály széléhez ponthegeztett K-típusú (kromel-alumel) termoelemmel mértük. Kísérleteink során 100 K és 1300 K között végeztünk méréseket.

II. 2. 3. Mérési módszer

Kísérleteink során alkalmazott fő mérési módszer a reflexiós abszorpciós infravörös spektroszkópia (RAIRS) volt, amely az egyik leghatékonyabb vibrációs spektroszkópián alapuló felületanalitikai technika (a másik az elektron energia veszteségi spektroszkópia (EELS)). A módszer egykristály felületeken adszorbeálódó molekulák IR aktív rezgéseinek detektálására alkalmas. A spektrumok információt hordoznak az adszorbeálódó molekulákról, és az adszorpciós helyekről is.

A kísérleti elrendezésben az infravörös fény súrolószögben, a beesési merőlegeshez képest $80 - 85^\circ$ -os szögben érinti a felületet. Az infravörös fénynyaláb és az adszorbeált réteg közötti kölcsönhatás ebben az esetben optimális, így kaphatjuk a legintenzívebb abszorpciós sávokat.

A RAIRS módszer nagy előnye az EELS-szel szemben, hogy nem igényel UHV körülményeket, így tetszőleges nyomáson alkalmazható, vagyis a reális rendszerekhez közelebb álló körülmények között is működőképes. Másik nagy előnye a felbontóképesége, amely több mint egy nagyságrenddel jobb, mint az EELS esetében (a RAIRS-nál $2 - 4 \text{ cm}^{-1}$, míg EELS esetén $30 - 80 \text{ cm}^{-1}$).

Természetesen hátrányoktól sem mentes a módszer. A vizsgálatok mindenképpen jól reflektáló felületet igényelnek, ezért elsősorban fémegykristályok tanulmányozására alkalmazzák. Az adszorbeálódó molekulákkal szembeni követelményt a kiválasztási szabály fogalmazza meg: csak a felületre merőleges dipólusmomentum-változással rendelkező rezgések IR aktívak. EELS esetében az összes vibrációs mód gerjeszthető és detektálható (tehát a felülettel párhuzamos rezgések is). Ugyancsak hátrány a viszonylag szűk hullámszámtartomány, amelyben a spektrumok rögzíthetők. Egy átlagos RAIRS készülék $4000 - 900 \text{ cm}^{-1}$ -es tartományban alkalmazható, míg EELS-szel akár $5000 - 100 \text{ cm}^{-1}$ -ig terjedő spektrumok is felvehetők, ugyanis a hagyományos IR spektrométerekkel ellentétben nem elektromágneses sugárzást használ, és ebből kifolyólag a spektrumtartományt szűkítő optikai elemek használata sem szükséges. Az alsó hullámszámtartomány, ami jellemző a fém és a fémhez közvetlenül kapcsolódó atomok közötti kötésekre (pl. fém-szén, vagy fém-nitrogén), RAIRS-sal általában nem detektálható.

II. 2. 3. Felhasznált anyagok

A HNCO előállítása Ashby és Werner által leírt módon történt:¹⁶⁸ kálium-cianát (KOCN, BDH Chemicals, 98 % tisztaságú) telített vizes oldatát csepegtettük tömény foszforsav oldathoz (Baker, 85 m/m% vízben). A reakció során keletkezett HNCO gőzt szárazjég és aceton keverékével 190 K-re történő hűtéssel kondenzáltattuk állandó szívatás közben. Az előállítás során P_2O_5 -dal töltött csapdát használtunk a víz megkötésére, míg a képződő illékony cianidokat Ag_2O -dal abszorbeáltattuk. A terméket kétszer vákuum-desztilláltuk 190 K és 240 K között, hogy eltávolítsuk a szén-dioxidot, az ammóniát, és a maradék vízszennyeződést. A termék tisztaságát tömegspektrometriával ellenőriztük. Az izociánsavat fagyasztott állapotban tároltuk a folyékony nitrogén hőmérsékletén. Adszorpciók kísérleteink során, az expozíciót megelőzően, az UHV kamrára szerelt üvegedényben lévő 90 K-es HNCO-at aceton és szárazjég keverékével olvadáspontja fölé melegítettük, majd az így képződő gőzt az elővákuumkamrából egy kapillárison át, kontrollált körülmények között, a mintánkra engedték.

II. 3. Eredmények és értékelésük

II. 3. 1. Izociánsav adszorpciója és disszociációja Pd(100) felületen

Kísérleteink során 100 K-en különböző mennyiségű izociánsavat adszorbeáltattunk palládium (100) felületre, majd a gázfázist evakuáltuk. A rögzített infravörös spektrumokat a 27. ábra szemlélteti. Kis expozícióknál (~ 6 L alatt*) csak egy abszorpciós sávot figyelhettünk meg 2274 cm^{-1} -nél, amit az irodalmi adatok alapján a molekulárisan adszorbeálódott HNCO-ra jellemző NCO aszimmetrikus vegyértékrezgéséhez rendeltünk (az ábrán a 100 K-en felvett spektrumot felére kicsinyítve tüntettük fel, a többi spektrumnál lényegesen nagyobb intenzitása miatt). Növelve az expozíciót (~ 18 L-ig) N-H vegyértékrezgésre jellemző sávok jelentek meg 3374 és 3240 cm^{-1} -nél (ez a tartomány külön, kiemelve látható mindkét hőmérsékleten). Mivel ezek a sávok csak nagyobb expozícióknál voltak észlelhetők, ezért arra következtettünk, hogy kisebb borítottságnál (az egyréteges borítottság alatt) a dipólus-momentummal rendelkező N-H kötés tengelye párhuzamos a felülettel, ezért a kiválasztási szabály értelmében nem detektálható. Növelve az expozíciót az N-H rezgések megjelenése a felülethez gyengén kötődő, fizisorbeált vagy kondenzált réteg (többréteges borítottság) kialakulására utalt.

A 100 K-es expozíció után a mintát folyamatos evakuálás közben lépcsőzetesen felfűtöttük, miközben az adott hőmérsékleten felvettünk az infravörös spektrumokat.

A minta hőmérsékletének 160 K-re emelésével a 2274 , 3374 és 3240 cm^{-1} -nél lévő sávok fokozatosan eltűntek, és egy új sáv kialakulását figyelhettünk meg 2215 cm^{-1} -nél, amit korábbi dolgozatok alapján a molekulárisan adszorbeált HNCO disszociációjából származó adszorbeált NCO aszimmetrikus vegyértékrezgéséhez rendeltünk.

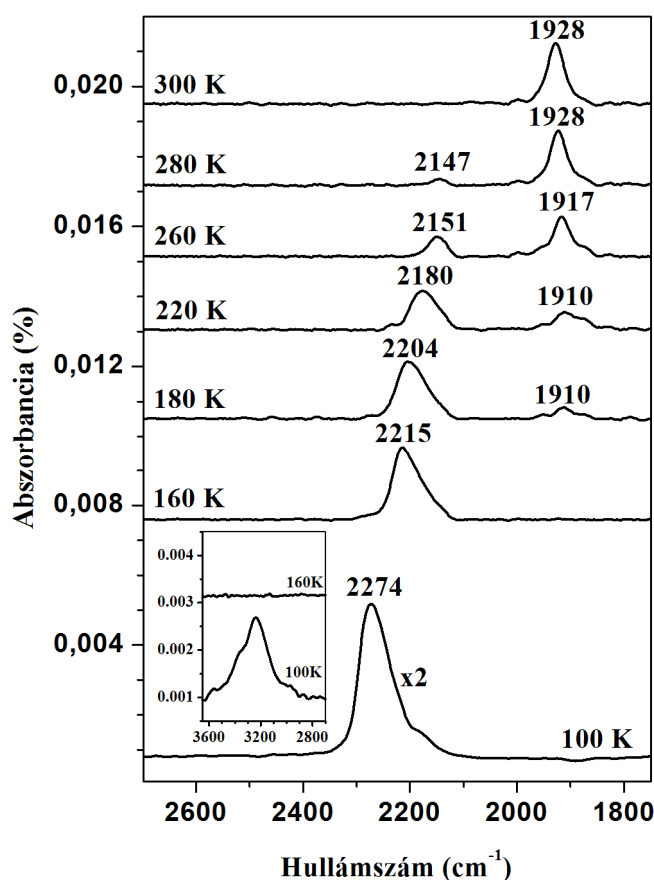
A hőmérsékletet további emelésével 180 K-en újabb infravörös elnyelési sáv megjelenését tapasztaltuk 1910 cm^{-1} -nél, amit az NCO bomlása során keletkező CO vegyértékrezgése okozott, kétszeresen koordinált adszorpciós helyhez kötődve („bridge”). Az izocianátra jellemző elnyelés intenzitása csökkent, helyzete pedig a kisebb hullámszámok irányába tolódott el (2204 cm^{-1} -re).

A hőmérséklet növelésével a 2215 cm^{-1} -nél megjelent sáv tovább tolódott a kisebb frekvenciák irányába, miközben intenzitása folyamatosan csökkent, vagyis egyre kevesebb adszorbeált NCO maradt a felületen, egyre nagyobb mértékűvé vált az izocianát bomlása. Ezzel párhuzamosan egyre intenzívebbé vált a CO-ra jellemző abszorpciós sáv. A CO

* A gázexpozíció mértékegysége, amely a felülettel érintkező gázfázis mennyiségére jellemző. 1 Langmuir (L) az expozíció, ha a gázfázis 10^{-6} torr nyomáson 1 s-ig érintkezik a felülettel.

vegyértékrezgését jellemző sáv kismértékű eltolódást szenvedett a CO borítottság növekedésével, ami az adszorbeált molekulák közötti enyhe dipól-dipól kölcsönhatásnak köszönhető. Ez a megfigyelés megegyezik az irodalomban található Pd(100) felületre vonatkozó észlelésekkel.

300 K-re melegítve a mintát a felületi NCO teljesen eltűnt, vagyis 300 K-en és magasabb hőmérsékleteken az izocianát már nem stabilis Pd(100) felületen, adszorbeált CO-ra és atomos hidrogénre bomlik. Ezek az eredmények összhangban vannak a bevezető részben bemutatott, egyéb nemesfém egykristályon végzett NCO stabilitási vizsgálatokkal.



27. ábra. Pd(100) felületen 100 K-en adszorbeált izociánsav (~15 Langmuir) RAIR spektruma, valamint a felfűtés hatása az adszorpciós rétegre.

Láthattuk, hogy az NCO vegyértékrezgésének helyzete folyamatosan tolódott el a kisebb hullámszámok felé, miközben intenzitása egyre csökkent. Következő kísérleteinkben arra kerestük a választ, hogy milyen molekuláris kölcsönhatás okozta az adszorbeált NCO-ra jellemző infravörös elnyelési sáv közel 70 cm⁻¹-es eltolódását.

II. 3. 2. CO adszorpció hatása a felületi NCO-ra

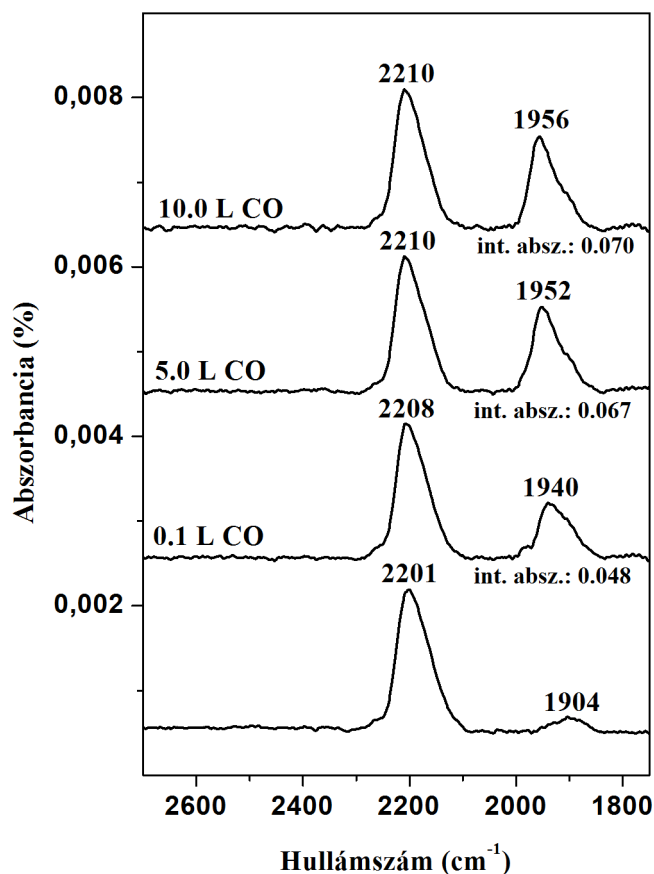
100 K-en az expozíciós idő csökkentésével, majd 160 K-re fűtéssel $\Theta_r = 0,75$ relatív NCO borítottságot állítottunk elő. A relatív borítottság számítására a következő módszert alkalmaztuk: 100 K-en különböző ideig tartó HNCO expozíció után a mintát 160 K-re fűtöttük, ahol a HNCO termikus disszociációja során keletkező NCO aszimmetrikus vegyértékrezgésére jellemző abszorpciós sáv integrális abszorbanciáját meghatároztuk. Ez az érték kezdetben folyamatosan nőtt az expozícióval, majd egy borítottság elérése után állandóvá vált, és tovább már nem növekedett a felvitt HNCO mennyiségének növelésével. Ezt a maximális borítottságot önkényesen egyréteges borítottságnak neveztük el. Az egyréteges borítottság elérése elsősorban kemisorpció eredménye, amely erős kölcsönhatást jelent a szilárd felület és a kemisorbeálódott molekulák között. Ezen a rétegen felül már csak gyenge, másodlagos kölcsönhatásokkal, fizisorpcióval kötődnek meg újabb molekulák, amiknek termikus stabilitása csekély, így 160 K-re fűtve deszorbeálódtak a felületről (TPD mérésekkel ezt igazoltuk), míg a kemisorbeált molekulák továbbra is a felületen maradtak. Ezek alapján a maximális integrális abszorbancia értéket az egyréteges borítottsághoz rendeltük, s a különböző expozíciókkal felvitt NCO mennyiségéhez tartozó integrális abszorbanciákat ezzel a maximális értékkel osztva határoztuk meg a relatív borítottságokat.

Az egyrétegesnél kisebb borítottság kialakítása után a mintát 160 K-en egyre nagyobb mennyiségű szén-monoxiddal exponáltuk, majd evakuálás közben rögzítettük a RAIR spektrumokat, amelyeket a 28. ábrán mutatunk be. A CO expozíciót 0,1 L-től 10 L-ig növeltük. További gázfázisú CO hozzáadása nem okozott spektrális változásokat.

Az adszorbeált CO mennyiségének növelése nem volt számottevő hatással a felületi NCO helyzetére: az aszimmetrikus vegyértékrezgésre jellemző sáv 2201 cm^{-1} -ről mindössze 2210 cm^{-1} -re tolódott el. Ez lényegesen kisebb, mint az NCO termikus bomlása során tapasztalt 70 cm^{-1} -es eltolódás. A preadszorbeált NCO sem okozott jelentős változást az utólag adszorbeált CO-ra jellemző elnyelési sáv helyzetében: 1940 cm^{-1} -ről mindössze 1956 cm^{-1} -re tolódott el. Ezek alapján megállapíthatjuk, hogy nincs jelentős dipól-dipól kölcsönhatás a két adszorbeált molekula között.

A CO borítottság növelésével nem változott az NCO sáv intenzitása, vagyis a szén-monoxid nem szorította le az izocianátot az adszorpciós helyéről. Ugyanakkor az utólag adszorbeált CO maximális felületi borítottsága közel azonos volt az NCO termikus bomlása során 300 K-en elért maximális CO borítottsággal, amit a két spektrum szén-

monoxid sávjának integrális abszorbanciája bizonyít, amely mindkét esetben 0,07 körüli értéket mutatott (28. ábra és 31. ábra első grafikonya). Ezek az eredmények arra engedtek következtetni, hogy a CO és az NCO különböző adszorpciós helyeket foglal el a Pd(100) felületen.



28. ábra.

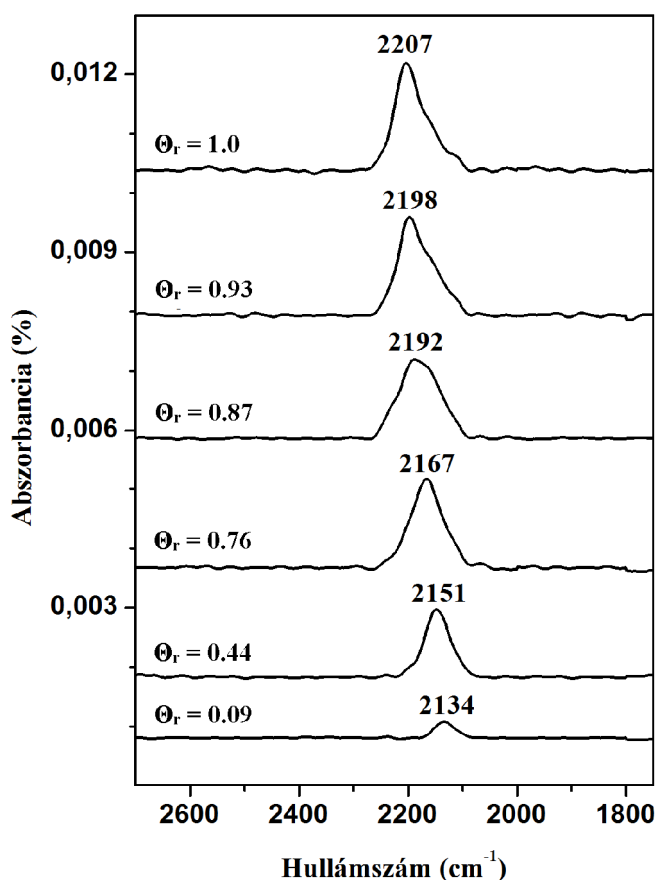
A szén-monoxid expozíció hatása az adszorbeált izocianátra 160 K-en Pd(100) felületen. $\Theta_r(\text{NCO}) = 0,75$.

Ugyanakkor a preadszorbeált NCO megváltoztatta az adszorbeált CO-ra jellemző infravörös sáv helyzetét: az NCO bomlása során keletkezett CO 1910 – 1928 cm^{-1} között jelent meg a spektrumokon, míg az izocianát preadszorpciója után 1940 – 1956 cm^{-1} -nél adott elnyelést. Vagyis az NCO bomlása során keletkező CO más geometria szerint kötődött a felületen, mint az utólagos adszorpció során a felületre vitt CO. Eredményeinket az irodalmi adatokkal összevetve megállapítottuk, hogy az NCO bomlása során keletkező CO molekulák azonos adszorpciós helyeket, a kétszeresen koordinált („bridge”) pozíciókat foglalták el a Pd(100) felületen. A NCO preadszorpciót követő adszorpció során a molekulák között bekövetkező taszító (geometriai) kölcsönhatások miatt a szén-monoxid adszorpció a lényegesen nagyobb CO borítottságoknál tapasztalt módon történt. A CO molekulák elmozdultak a kétszeresen koordinált helyekről a Pd atomok és a többszörösen koordinált centrumok felé, ezáltal különböző geometriájú helyeken kötődtek meg, de az

egész adszorpciós rétegre továbbra is átlagosan kétszeres koordináció volt a jellemző, ahogy azt már az irodalmi bevezetőben leírtuk. A többféle kötődési geometria létét bizonyította az utólagosan adszorbeált CO sávok megnövekedett szélessége is.

II. 3. 3. Az NCO borítottság hatása

A 29. ábrán az NCO aszimmetrikus vegyértékrezgésének infravörös abszorpciós sávját ábrázoltuk az NCO borítottság függvényében. 100 K-en különböző idejű HNCO expozíció után felmelegítettük a mintát 160 K-re, ahol az HNCO disszociációja után különböző mennyiségű adszorbeált NCO (és atomos hidrogén) maradt a palládium felületen. Ezen a hőmérsékleten az NCO bomlása még nem indult meg, így a keletkező CO nem zavarta a méréseinket. Az ábrán az izocianát relatív borítottságait tüntettünk fel, amit a megfelelő infravörös sávok területének hányadosaként számítottunk ki, a korábban már említett módon.



29. ábra.
Az NCO expozíció hatása 160 K-en,
Pd(100) felületen.

Az NCO vegyértékrezgésére jellemző elnyelési sáv kis borítottságnál 2134 cm^{-1} -nél jelent meg, majd a borítottság növelésével a sáv egyre inkább a magasabb frekvenciák felé

tolódott, és a felületi borítottság maximumánál már 2207 cm^{-1} -nél volt megfigyelhető. Ez az eltolódás pontosan ellentétes a 100 K -es HNCO adszorpciót követő fokozatos felfűtés hatásával (ott az említett sáv helyzete 2215 cm^{-1} -ről 2147 cm^{-1} -re változott), mert ott az NCO borítottság éppen ellentétesen változott, a hőmérséklet emelkedésével fokozatosan csökkent az NCO bomlásának következtében.

Az expozíció növelésének hatására bekövetkezett sáveltolódás arra utalt, hogy a borítottság növelésével erős dipól-dipól kölcsönhatás lép fel az egymáshoz egyre közelebb adszorbeálódott NCO molekulák között, s ez okozza a kék eltolódást. A kölcsönhatás valószínűleg indirekt, a fém elektronrendszerének közvetítésével játszódik le. Ilyen mértékű eltolódást nem tapasztaltak a zártabb Rh(111) felület esetén.¹⁵¹

A szén-monoxid az izocianáthoz hasonlóan erős dipólus-momentummal rendelkező molekula. Az előző ábrán láthattuk, hogy az izocianát molekulák az általuk elfoglalt adszorpciós centrumokhoz kötődve erős dipól-dipól kölcsönhatásba lépnek egymással. Ha ezeknek a centrumoknak egy részét CO foglalná el, akkor a hasonlóan erős dipólus jelleg miatt ebben az esetben is tapasztalnunk kellett volna a kölcsönhatás eredményeként létrejövő eltolódást. Ezt azonban nem tapasztaltuk az utólagos szén-monoxid adszorpció során, vagyis az utólagosan adszorbeálódott CO és az NCO által elfoglalt adszorpciós helyek biztosan különbözőek voltak.

Hasonlóan gondolkozva, ha az NCO bomlása során keletkező CO is az NCO adszorpciós helyein maradna, akkor a dipól-dipól kölcsönhatás végig hasonló jellegű lenne, azzal a különbséggel, hogy nem csak NCO - NCO, hanem NCO - CO között is lejátszódik, vagyis nem kellene jelentős eltolódást tapasztalnunk a spektrumokon az NCO bomlásával. De az eltolódás megfigyelhető volt, vagyis az NCO bomlása során keletkező CO is más adszorpciós helyhez kötődik.

Erre a következtetésre jutottunk az NCO bomlása során keletkező, és az utólagos adszorpcióval felületre juttatott CO mennyiségének azonosságából is az előző fejezetben. Mivel a szén-monoxid kétszeresen koordinált helyet foglal el a felületen, ezért megállapíthatjuk, hogy az NCO adszorpciója ettől eltérő geometriájú centrumokat igényel.

II. 3. 4. Hőmérséklet programozott deszorpciós mérések

TPD méréseink során 100 K -es HNCO adszorpciót követően, mintánkat 5 K/s -os fűtési sebességgel melegítve, folyamatosan analizáltuk a felületről deszorbeálódott gázfázisú komponenseket tömegspektrométerrel, egészen 800 K -ig.

A HNCO expozíció után 115 K-en HNCO távozott a felületről (43, 44, 45 tömegszám). Mennyisége folyamatosan nőtt az expozíció idejével, ami egyértelműen a kondenzált réteg deszorpciójára utalt. Ugyanezeknél a tömegszámoknál 125 K-en egy deszorpciós vállat találtunk, amelyet gyengén kötött (fizisorbeált) HNCO-hoz rendeltünk. A hőmérséklet további emelésével 450 K-en CO deszorpciót figyeltünk meg (12, 28 tömegszám), majd 630 – 700 K között N₂ távozott a felületről (14, 28 tömegszám). Kísérletünk során nem tapasztaltuk sem ammónia (15, 16, 17 tömegszám), sem hidrogén-cianid vagy dicián (26, 27, 52 tömegszám) képződését, de egyéb terméket sem detektáltunk. Eredményeink összhangban voltak a Rh(111) felületen korábban megfigyeltekkel.

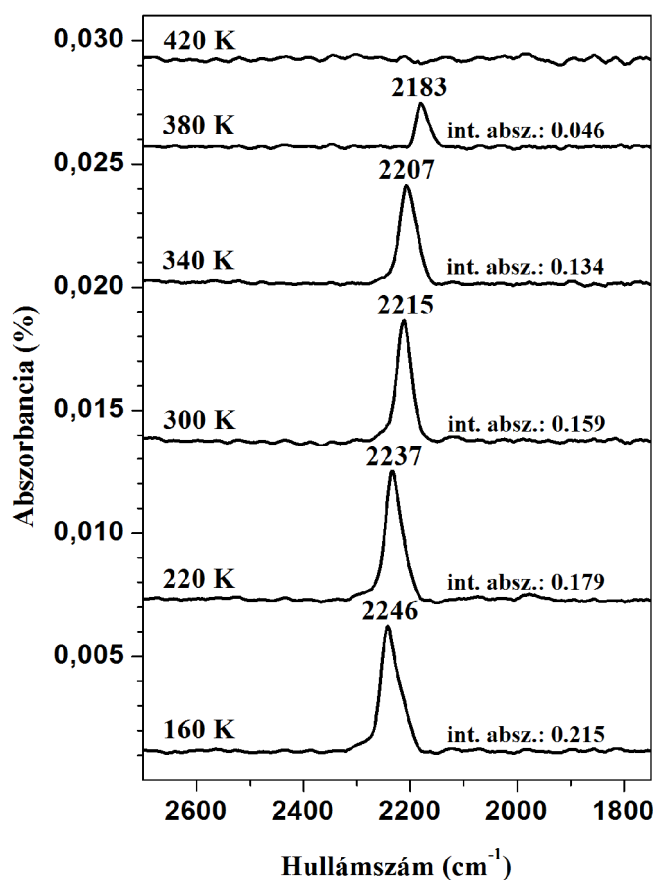
II. 3. 5. Oxigén preadszorpció hatása a felületi NCO stabilitására

Kísérleteink során a Pd(100) felületet 300 K-en oxigénnel telítettük. Irodalmi adatok alapján tudjuk, hogy szobahőmérsékleten az oxigénmolekula disszociál a palládium felületén atomos O képződése közben. Az általunk alkalmazott O₂ nyomáson (10⁻⁶ mbar) az oxigén maximális felületi borítottsága 0,5 rétegnek felel meg. Egyréteges borítottságnak azt az esetet tekintjük, amikor minden egyes felületi palládiumatomhoz egy-egy oxigénatom kapcsolódik.^{169,170}

Az oxigén adszorpciót követően a mintánkat 100 K-re hűtöttük, majd a HNCO expozíció után a hőmérséklet lépcsőzetes emelésével rögzítettük az infravörös spektrumokat. Eredményeinket a 30. ábra szemlélteti.

100 K-en a molekuláris adszorbeálódott HNCO-ra jellemző 2270 cm⁻¹-es sávot detektáltuk. A hőmérséklet emelésével ez a sáv fokozatosan eltűnt, majd 160 K-en már az adszorbeált NCO-ra jellemző elnyelés jelent meg a spektrumon 2246 cm⁻¹-nél. Intenzitása lényegesen nagyobb volt, mint amit a tiszta felületen adszorbeált HNCO esetén tapasztaltunk (ezt a következő alfejezetben számszerűen is bemutatjuk). A preadszorbeált oxigén elősegítette az adszorbeált izociánsav disszociációját, aminek következtében lényegesen több NCO képződött, majd kötődött meg a felületen. Adszorbeált oxigén jelenlétében 160 K-en az NCO-ra jellemző vegyértékrezgés 2246 cm⁻¹-nél jelent meg, míg tiszta felület esetén 2215 cm⁻¹-nél, vagyis a megnövekedett felületi NCO borítottság hatására tovább erősödik a molekulák közötti kölcsönhatás, ami az abszorpciós sáv még erősebb eltolódását okozta a nagyobb hullámszámok irányában.

Irodalmi adatok alapján tudjuk, hogy az oxigén disszociációja után a négyszeresen koordinált centrumokat („hollow”) foglalja el Pd(100) felületen.¹⁷¹ Láttuk, hogy a preadszorbeált oxigén megnövelte a felületi NCO borítottságot, ezért biztosan állíthatjuk, hogy más felületi centrumokon kötődött meg. Mivel a CO a kétszeresen koordinált centrumokon adszorbeálódott, az oxigén pedig a négyszeresen koordinált helyeket foglalta el, ezért az NCO molekulák csakis közvetlenül kötődhetnek egy-egy a fématomhoz („on-top” vagy „linear” forma). Ez az eredmény megegyezik az irodalmi bevezetésben bemutatott fémegykristályokon tapasztalt megfigyelésekkel.



30. ábra.
300 K-en végzett oxigén preadszorpció hatása az NCO termikus stabilitására Pd(100) felületen. $\Theta(\text{O}_2) = 0,5$.

A hőmérséklet emelésével az NCO-ra jellemző sáv helyzete, a bomlás miatt bekövetkező NCO borítottság csökkenésével, a már korábban tapasztalt módon változott, vagyis a kisebb frekvenciák felé tolódott el, ahogy egyre kevésbé érvényesült a szomszédos molekulák dipólus-dipólus kölcsönhatása. A sáv intenzitása kezdetben lassan csökkent a hőmérséklet emelésével, majd 280 K felett a csökkenés gyorsabbá vált, és 420 K-en már egyáltalán nem találtunk adszorbeált NCO-ra utaló jelet. Ez lényegesen magasabb hőmérséklet, mint amit a tiszta Pd(100) felület esetén tapasztaltunk (280 –

300 K), vagyis a preadszorbeált oxigén megnövelte az adszorbeált izocianát termikus stabilitását.

Az oxigén hasonló stabilizáló hatását először Rh(111) felületen figyelték meg laboratóriumunkban, NCO adszorpciós vizsgálatok során.¹⁵¹ A stabilizáló hatást két folyamattal magyarázták. Egyrészt a nagy elektronegativitású oxigénatom elektronszívó hatására a fématomok közvetítésével elektron-eltolódás jött létre az adszorbeált NCO felületi formában a fématom felé. Ennek eredményeként az izocianátban lévő kötések ionosabb jellegre tettek szert, erősebbé váltak, s megnövelték stabilitását. Az elektronszerkezeti hatás mellett azonban figyelembe vettek egy geometria hatást is: a felülethez kötődő oxigénatomok elfoglalták azokat az adszorpciós centrumokat, amelyek szükségesek voltak az NCO bomlásához, vagy a bomlás során keletkező termékek (CO és N) adszorpciójához.

Kísérleteink során nem találtunk adszorbeált CO-ra utaló infravörös sávokat, ami arra engedett következtetni, hogy az NCO bomlásából származó CO azonnal elreagált a felületen adszorbeálódott oxigénnel.

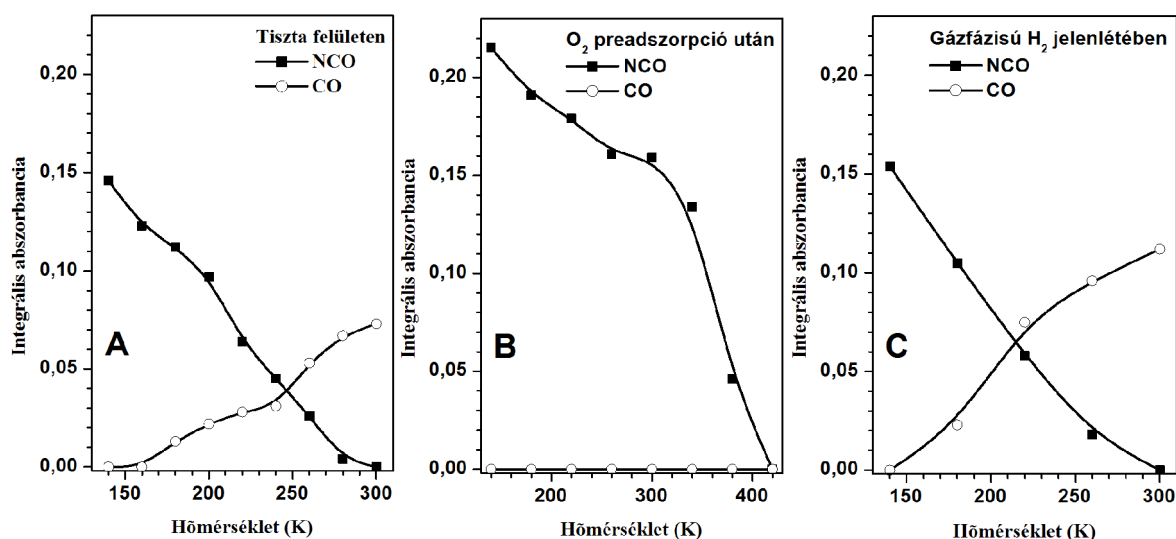
II. 3. 6. Az adszorbeált réteg összetétele

A 31. ábra a Pd(100) felületen kemisorbeálódott izocianátra, valamint a bomlása során keletkezett szén-monoxidra jellemző infravörös elnyelési sávok integrális abszorbanciáinak változását mutatja be a hőmérséklet függvényében, különböző kísérleti körülmények között.

A 31.A. ábrán a 160 K-en előállított adszorbeált NCO termikus stabilitását látjuk tiszta Pd(100) felületen. A hőmérséklet emelkedésével folyamatosan, közel azonos meredekséggel csökken az NCO-ra jellemző infravörös elnyelési sáv területe, miközben folyamatos CO képződést figyelhetünk meg, szintén közel állandó meredekséggel.

A 31.B. ábra szemlélteti a szobahőmérsékletű oxigén preadszorpció hatását. Megállapíthatjuk, hogy 160 K-en több mint 50 %-kal nagyobb az adszorbeált NCO-ra jellemző sáv intenzitása (~ 0,19 int. absz.), mint a tiszta felület esetén (~ 0,12 int. absz.). Az izocianát termikus stabilitása is nagyobb, hiszen csak 420 K-en tűnik el teljesen a spektrumokról, míg tiszta felületen már 300 K-en sem jelent meg. Ugyanakkor a hőmérséklet emelésével kezdetben lényegesen lassabban bomlik az NCO preadszorbeált oxigén jelenlétében, amit a görbe kisebb meredeksége bizonyít. 340 K felett a bomlás

felgyorsul, a görbe jóval meredekebben közelít a 420 K-hez, a bomlás teljessé válásának hőmérsékletéhez.



31. ábra. Az integrális abszorbanciák változása a hőmérséklet függvényében (A) tiszta felületen, (B) oxigénnel preadszorbeált felületen, valamint (C) gázfázisú hidrogén jelenlétében.

Érdeemes összevetni az első két ábrát az infravörös spektrumok eredményeivel. Válasszunk ki két azonos integrális abszorbanciához tartozó hőmérsékletértéket: a tiszta felületen 160 K-en közelítőleg ugyanakkor sávintenzitást tapasztaltunk ($\sim 0,12$ int. absz.), mint az oxigénnel kezelt felületen 340 K-en ($\sim 0,13$ int. absz.), vagyis a két kísérletben közel azonos volt az NCO felületi borítottsága. Ha megnézzük a megfelelő hőmérsékletekhez tartozó spektrumokon az NCO-ra jellemző sávok helyzetét, akkor láthatjuk, hogy azok rendre 2215 cm^{-1} -nél (27. ábra) illetve 2207 cm^{-1} -nél (30. ábra) találhatók, vagyis jó közelítéssel megegyeznek. Ez alapján megállapíthatjuk, hogy az oxigén preadszorpció során adszorbeálódott O atomok stabilizáló hatása Pd(100) felületen elsősorban geometria jellegű volt, mert az elektronszerkezeti változások hatására módosuló kötéstávolságok és kötéserősségek megváltoztatták volna a kötésre jellemző vibrációs sáv helyzetét.

Kísérleteket végeztünk preadszorbeált hidrogén jelenlétében is. 300 K-es H₂ preadszorpciót követően a mintát a szokásos módon 100 K-re hűtve vizsgáltuk a HNCO termikus stabilitását. Ugyanezt a kísérletet 10^{-6} mbar gázfázisú hidrogén jelenlétében is elvégeztük. Mindkét mérésorozat azonos eredményeket hozott, amiket a 31.C. ábrán mutatunk be. Nem találtunk lényeges spektrális eltérést a tiszta felületen végzett kísérletekhez képest. Az adszorbeált NCO mennyisége azonos volt, bomlása is azonos

sebességgel zajlott le, termikus stabilitásának felső hőmérséklete is megegyezett. Egyetlen különbséget figyeltünk meg: a HNCO teljes disszociációja valamivel magasabb hőmérsékleten (220 K) következett be, mint a kezeletlen felületen (160 K).

Eredményeink alapján megállapítottuk, hogy az irodalmi bevezetésben közölt dolgozatban Pd(111) egykristályon kimutatott felületi forma Pd(100) felületen nem keletkezett, és nem rendelhető sem az NCO-hoz, sem a HNCO-hoz.

III. Összefoglalás

A dolgozat első részében az etán és a propán heterogén katalitikus átalakítási lehetőségeit tárgyaltuk Mo_2C -tartalmú katalizátorokon. Kísérleteinkben a reakció termékeit gázkromatográfiával (GC) követtük, a katalizátorok jellemzéséhez röntgen-fotoelektronspektroszkópiai (XPS) méréseket végeztünk, a katalizátor és a reaktánsok kölcsönhatása során képződött felületi formákat pedig infravörös spektroszkópiával (IR) azonosítottuk. A második részben ultra-nagyvákuum (UHV) körülmények között reflexiós abszorpciós infravörös spektroszkópiával (RAIRS) tanulmányoztuk az izociánsav (HNCO) és a termikus bomlása során keletkező izocianát (NCO) felületi kémiáját Pd(100) egykristályon. Vizsgálatainkat kiegészítettük hőmérséklet programozott deszorpciós (TPD) mérésekkel, amelynek során tömegspektrometriával (MS) tanulmányoztuk a felületről távozó termékek összetételét, és a felület tisztaságának megállapítására Auger elektronspektroszkópiát (AES) alkalmaztunk.

A Mo_2C katalitikus tulajdonságai igen sok téren hasonlítanak a platinafémek sajátosságaihoz, ezért sok esetben azok helyettesítésére alkalmas. Mindkét katalizátor alkalmas a szénhidrogének C-H kötésének aktiválására, ezáltal $-\text{C}_x\text{H}_y$ gyökök képzésére. A molibdén-karbid „szelídebb” katalizátorként viselkedik, lényegesen megnövelve a képződött $-\text{C}_x\text{H}_y$ fragmentek átlagos élettartamát, így lehetőséget biztosítva összekapcsolódásukra vagy dehidrogénezéssel történő stabilizálódásukra. Azonos reakciókörülmények között a platinafémeken lényegesen nagyobb arányban történik C-C kötés-hasadás, mint a Mo_2C tartalmú katalizátorokon. Ugyancsak a Mo_2C alkalmazása mellett szól az a tény is, hogy lényegesen ellenállóbb a hagyományos katalizátormérgekkel (elsősorban a kénnel) szemben, és az sem elhanyagolható szempont, hogy ára is jóval kedvezőbb.

Az etán és a propán dehidrogénezési és aromatizációs folyamatait vizsgáltuk részletesen. A metán mellett ez a két szénhidrogén fordul elő nagy mennyiségben a földgázban, de számottevő mennyiségben képződik a vegyiparban is, elsősorban a kőolaj-finomítókban, s továbbalakításuk értékesebb vegyületekké iparilag is igen fontos feladat. Az aromatizációjukkal előállított benzol alkilezésével nyert toluol és/vagy xilol fontos kiindulási anyaga a szerves vegyiparnak. A dehidrogénezésükkel nyert etilén és propilén polimerizációja a műanyagipar alapművelete. A propilén elágazó szénláncú vegyületek előállításában is fontos kiindulási anyag, ezeket a vegyületeket használják például az üzemanyagok oktánszámának növelésére. Mindkét folyamat, az aromatizáció és a

dehidrogénezés termékei is széleskörű felhasználásra tartanak számot, a reakciók kiindulási anyagai pedig nagy mennyiségben és viszonylag olcsón állnak rendelkezésre. Ugyanakkor a hordozós Mo_2C katalitikus sajátságait ezekben a reakciókban még nem vizsgálták, tehát indokoltnak tűnt e katalitikus rendszerek részletes tanulmányozása.

Etán adszorpciót követően a $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ katalizátoron erősen kötődő felületi formát, etilidint mutattunk ki, vagyis a kemisorpció során megtörténik az etán dehidrogénezése. A SiO_2 hordozón az etán nem adszorbeálódott. Szén-dioxid adszorpciót sem tapasztaltunk egyik katalizátoron sem, de 773 K felett $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ katalizátoron megfigyeltük a Mo_2C részleges oxidációját, ami a karbid és a CO_2 között lejátszódó reakcióra utalt. A hordozómentes, kis fajlagos felületű Mo_2C , valamint a SiO_2 hordozó önmagában nagyon kis aktivitást mutatott az etán szén-dioxiddal történő oxidatív dehidrogénezésében. A SiO_2 hordozós Mo_2C azonban már aktív és hatásos katalizátora a reakciónak. A folyamat viszonylag alacsony hőmérsékleten, már 800 K-en is lejátszódik. Az etán (nem oxidatív) dehidrogénezése is hasonló aktivitással játszódik le az említett katalizátoron, de a szén-dioxid jelenléte változást okozott a termékek eloszlásában: elsődleges termék az etilén volt, megszűnt az aromás termékek képződése, ezáltal jelentősen megnőtt az etilén szelektivitása. Ugyancsak csökkent a képződött hidrogén mennyisége. Megállapítottuk, hogy az etán oxidatív dehidrogénezésének első lépése a Mo_2C parciális oxidációja a CO_2 által, melynek során molibdén-oxikarbid képződik. Az etán adszorbeálódik a Mo_2C felületén, majd a molibdénhez kapcsolódó aktív oxigénnel elreagál etilén és víz képződése közben. Nem zárhatjuk ki azonban a másik lehetséges reakcióutat sem, amelyet a metánnal végzett kísérletekre alapozunk. A Mo_2C aktiválja az etánmolekula C-H kötéseit, amelynek eredményeképpen lejátszódik az etán etilénné történő dehidrogénezése. Ezután a gázfázisú szén-dioxid elreagál a keletkező hidrogénnel CO és víz képződése közben. Természetesen mellékreakciók is felléptek, így számolnunk kellett az etán szárazreformálásával, az etán krakkolásával, a képződött H_2 és a CO_2 közötti reakcióval, valamint a CO_2 és a felületen maradt szén reakciójával.

A Mo_2C hatékony katalizátornak bizonyult a propán dehidrogénezésében is. Erős kölcsönhatást tapasztaltunk a hordozós molibdén-karbid minták és a propán között. Felülethez kötött propilént és propilidint mutattunk ki. A $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ katalizátor esetén a propán dehidrogénezése volt az átalakulás fő iránya, nagy szelektivitással propilént termelve. Mellékreakcióként a propán krakkolása játszódott le metán és etilén képződése közben. A Mo_2C már önmagában is képesnek bizonyult a propilén aromatiszációjára. Megállapítottuk, hogy a dehidrogénezés és a krakkolás egymással párhuzamosan

lejátszódó elsődleges folyamatok, míg az aromatizáció másodlagos reakció során történik telítetlen szénhidrogének kapcsolódása révén. A SiO_2 hordozó inaktívnak bizonyult a propán átalakításában. A $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZSM-5}$ katalizátoron az előző két reakcióút ugyanúgy lejátszódott, de a képződő telítetlen vegyületek (az etilén és a propilén) második lépésként a hordozó savas centrumai segítségével könnyebben aromatizálódtak, benzolt és toluolt adva végtermékként. A H-ZSM-5 hordozó már önmagában is igen aktív volt. Mo_2C adalékolás hatására az aktivitás nem változott jelentősen, de a termékösszetételben lényeges eltérést tapasztaltunk: a molibdén-karbid dehidrogénező hatásának köszönhetően megnőtt az aromás termékek szelektivitása az ugyancsak savas centrumokon lejátszódó krakkolás termékeivel szemben. Valószínű, hogy a $\text{MoO}_3/\text{ZSM-5}$ katalizátor karbidizálása során a hordozó legaktívabb savcentrumai szénnel blokkolódnak, vagy a kialakuló Mo_2C szigetek fedik el ezeket a centrumokat, ezért csökken a H-ZSM-5 hordozó savassága. Ez a savasság elegendő az aromatizáció lejátszódásához, de már kevésnek bizonyul a tiszta hordozón tapasztalt nagymértékű krakkoláshoz.

A $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ katalitikus rendszer az etánnál leírtakhoz hasonlóan működött a propán oxidatív dehidrogénezésében is, ha oxidálószerként szén-dioxidot alkalmaztunk. A katalizátor aktivitását csökkentette ugyan a CO_2 jelenléte, de jelentősen megváltoztatta a termékösszetételt. Ismét a dehidrogénezési folyamatok kerültek előtérbe a krakkolással és az aromatizációval szemben. CO_2 hatására lényegesen nagyobb dehidrogénező aktivitást tapasztaltunk, ami alapján feltételeztük, hogy a szén-dioxid jelenléte új reakcióutat nyitott meg a propán átalakulása számára. Igazoltuk, hogy a CO_2 lassan elreagál a molibdén-karbiddal, és részlegesen oxidált formát, molibdén-oxikarbidot képez. A propán és széndioxid elegyével végzett vizsgálatok lényegesen kisebb mértékű oxidációt eredményeztek. A reakciómechanizmus kezdeti lépései megegyeztek az etán esetén feltételezettekkel: a propán oxidatív dehidrogénezésének első lépése a Mo_2C parciális oxidációja a CO_2 -dal, melynek során molibdén-oxikarbid képződik. A propán adszorbeálódik a Mo_2C felületén, majd a molibdénhez kapcsolódó aktív oxigénnel elreagál propilén és víz képződése közben. A folyamatban a katalitikus centrum aktív oxigénje távozik a felületről, de egy újabb CO_2 molekula adszorpciójával és reakciójával a molibdén-oxikarbid ismét kialakul, és a ciklus folytatódhat tovább. Megállapítottuk, hogy a SiO_2 hordozós Mo_2C rendszer igen hatékony és szelektív katalizátora a propán oxidatív dehidrogénezésének.

Munkánk második részében ugyancsak egy katalitikus probléma megoldására kerestünk választ, de ezúttal UHV körülmények között végeztük kísérleteinket. A

belsőégésű motorok égéstermékében keletkező környezetkárosító gázok katalitikus átalakítása igen széles körben vizsgált probléma. Három fontos folyamatot érdemes elkülöníteni: a képződött nitrogén-oxidok (elsősorban nitrogén-monoxid) nitrogénné történő redukálását, valamint a tökéletlen égés során keletkező CO, és az el nem égett szénhidrogének oxidálását szén-dioxiddá és vízzé. A szén-monoxid oxidációjához szükséges oxigén atomokat molekuláris oxigén hasításából, vagy nitrogén-monoxid disszociációjából lehet legegyszerűbben előállítani. Az utóbbi reakció különösen figyelemreméltónak bizonyult, hiszen a nitrogén-monoxid redukciója során keletkező oxigén atommal közvetlenül elvégezhető a szén-monoxid oxidációja, miközben a nitrogén-monoxidból is veszélytelen nitrogén képződik. Ez az oka annak, hogy a $\text{NO} + \text{CO}$ reakció vizsgálata nagy figyelmet kapott az elmúlt évek során. Az átalakulás köztterméke az NCO, aminek tanulmányozása közelebb visz a reakció mechanizmusának pontos megértéséhez. Kísérleteinkben Pd(100) felületen HNCO termikus bontásával NCO-t állítottunk elő: a HNCO 100 K-en molekulárisan adszorbeálódott a Pd(100) felületen, majd a hőmérséklet emelésével 120 – 140 K felett lejátszódott a disszociációja, amelynek során adszorbeált hidrogén és NCO képződött. Erős dipól-dipól kölcsönhatást figyeltünk meg az adszorbeált NCO molekulák között, amely a borítottság csökkenésével fokozatosan háttérbe szorult. A képződött vagy preadszorbeált CO nem mutatott jelentős hatást az NCO kötése erősségére. A felületi NCO stabilitása folyamatosan csökkent a hőmérséklet emelésével, majd 280 – 300 K között teljesen elbomlott adszorbeált CO és N képződése közben. A CO preadszorpció során az adszorbeálódott CO eltérő spektrális tulajdonságokat mutatott, vagyis más volt az NCO bomlása során keletkező, és a preadszorpcióval felvitt CO felületi geometriája. Az eltérő felületi molekulák adszorpció viselkedése és egymás közötti kölcsönhatása alapján megállapítottuk, hogy az NCO és a CO, valamint az NCO és az O is eltérő centrumokat foglalt el a palládium felületén. Mivel a szén-monoxid kétszeres koordinációban helyezkedett el, az oxigén pedig négyszeresben, ezért az izocianát molekulák számára már csak egyetlen kötődési forma lehetséges: minden egyes NCO molekula közvetlenül kapcsolódott egy-egy fématomhoz. Oxigén preadszorpció elősegítette a HNCO disszociációját, közel 50 %-kal több felületi NCO képződését eredményezve. Megnövelte az NCO termikus stabilitását: csak 380 - 420K között következett be a bomlás, miközben közel 340 K-ig csökkentette a bomlás sebességét. A stabilizáló hatás elsősorban geometria okokra vezethető vissza, de kisebb szerepe lehet az elektrosztatikus kölcsönhatásnak is. H_2 preadszorpció vagy gázfázisú hidrogén jelenléte nem okozott jelentős változást a felületi NCO stabilitásában.

IV. Summary

In the first part of this work we discussed the possible heterogeneous catalytic reactions of ethane and propane on Mo₂C containing catalysts. We studied the products of the catalytic reactions with gaschromatography (GC), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was used for the characterization of catalysts and the adsorbed surface species formed in the interaction of the catalysts and the gases were identified by infrared spectroscopy (IR). In the second part we used ultrahigh vacuum (UHV) system and reflection absorption infrared spectroscopy (RAIRS) to explore the surface chemistry of isocyanic acid and isocyanate species on Pd(100) single crystal surface. RAIRS experiments were completed with temperature-programmed desorption (TPD) measurements, in the course of which the desorbed species were detected by mass spectrometer (MS). Auger electron spectroscopy (AES) was applied to control the surface purity.

The catalytic properties of Mo₂C are similar to platinum metals, for this reason it is suitable to substitute them. Both catalysts are used for activate C-H bonds and produce -C_xH_y species. Mo₂C is a “softer” catalyst and enhances the lifetime of formed -C_xH_y species, providing an opportunity to stabilize these species by coupling or dehydrogenation. In the same reaction conditions the cracking of C-C bond occurs more likely on platinum metals than on Mo₂C containing catalysts. Mo₂C is more resistant against catalytic poisons (like sulfur), and its price is lower than that of platinum metals.

We studied the dehydrogenation and aromatization processes of ethane and propane. Besides methane, these two hydrocarbons occur in large quantities in the natural gas, but ethane and propane formed in a noticeable amount in the chemical industry, for example in the oil refinery. Transformation of these hydrocarbons to more valuable compound is a very important task for the industry. Benzene, toluene and xylenes produced by aromatization of ethane and propane are very important starting materials for the organic chemical industry. The dehydrogenation of ethane and propane results in the formation of ethylene and propylene, and the polymerization of these products is one of the basic processes in the plastics industry. Propylene is also useful for producing branched hydrocarbons with higher carbon number to improve the octane number of gasoline. The products of both the aromatization and the dehydrogenation are counted on comprehensive use in the industry, and the starting materials of these reactions are available in great quantities and at relatively low cost. At the same time the catalytic features of supported

Mo₂C were not studied in these reactions, this explain our efforts in the characterization of these systems.

We found ethynylidyne, a strongly adsorbed surface species in Mo₂C/SiO₂ catalyst after ethane adsorption. This is a clear evidence for the dehydrogenation of ethane on this catalyst. We could not detect any adsorbed species on SiO₂ support contacted with ethane. The interaction of CO₂ with Mo₂C/SiO₂ catalyst and SiO₂ support was also investigated, but we did not detect any adsorbed species. A partial oxidation of Mo₂C with CO₂ was observed at 773 K and produced molybdenum oxycarbide. The pure Mo₂C with a low surface area and a SiO₂ support exhibited a very low catalytic activity for the oxidative dehydrogenation of ethane by carbon-dioxide. Deposition of Mo₂C on SiO₂ caused a dramatic change in the catalytic performance and produced an effective catalyst. The reaction started about 800 K, at a relative low temperature. The non oxidative dehydrogenation of ethane exhibited a similar catalytic activity on Mo₂C/SiO₂ but the presence of CO₂ changed the products' distribution: the main product was ethylene and the formation rate of aromatic product strongly diminished, thus the selectivity of ethylene significantly increased. We assumed that the first step in the oxidative dehydrogenation process is the partial oxidation of Mo₂C with CO₂ and the formation of Mo oxycarbide. Ethane adsorbs in the Mo₂C surface and reacts with activated oxygen attached to Mo to produce ethylene and water. On the basis of the reaction of methane on Mo₂C we cannot exclude the other route, the activation of C-H bonds of ethane molecule on Mo₂C and the stepwise dehydrogenation of ethane to ethylene. CO₂ from gas phase then reacts with H₂ to produce CO and water. Side reactions may also occur. We have to count on the dry reforming of ethane, the cracking of ethane, the reaction of CO₂ and produced H₂, and the reaction of CO₂ and surface carbon deposition.

A highly dispersed Mo₂C deposited on silica is an effective catalyst in the dehydrogenation of propane. We found that propane interacts strongly with supported Mo₂C catalysts. Adsorbed propylene and propynylidyne were observed on the surface. The main catalytic process was the dehydrogenation of propane in the Mo₂C/SiO₂ catalyst producing propylene with high selectivity. The decomposition of propane into methane and ethylene also occurred. The aromatization of propylene on pure Mo₂C also took place. We established that dehydrogenation and cracking of propane are parallel primary reactions, and the aromatization of alkenes is a secondary process. SiO₂ support was inactive in the conversion of propane. In H-ZSM-5 supported Mo₂C the previous two reactions also occurred, but the formed ethylene and propylene more easily aromatized on the acidic sites

of the support. The H-ZSM-5 support was an active catalyst, and the deposition of Mo_2C on it did not change the activity remarkably, but the products' distribution was very different. The dehydrogenation effect of Mo_2C increased the selectivity of aromatic products, and decreased the selectivity of the cracking products. The cracking also took place in the acidic sites of the zeolite. We assumed that during the carburization of $\text{MoO}_3/\text{ZSM-5}$ the most active sites of the catalyst reacted with the hydrocarbon content of the gas mixture, and the produced carbon decreased the activity of these centers. The other possibility effect is that the formed Mo_2C islands covered these centers, and decrease their acidic properties. The activity of remained acidic sites enough to aromatization, but to weak for the cracking reaction detected on pure support.

The oxidative dehydrogenation of propane by carbon dioxide on $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ catalytic system was similar described in the case of ethane. The activity of the catalyst was lowered in the presence of CO_2 , but the products' distribution greatly altered. The main process was dehydrogenation of propane, and the role of cracking and aromatization fell into the background. The dehydrogenation activity of the catalyst significantly increased in the presence of CO_2 . By reason of this result we assumed that CO_2 opened a new reaction route to the conversion of propane. We verified that CO_2 react slowly with the Mo_2C and formed partially oxidized Mo oxycarbide. When the reaction was accomplished with propane and CO_2 gas mixture, then the oxidation effect of the carbide was very little. The first step in the oxidative dehydrogenation process is the partial oxidation of Mo_2C with CO_2 and the formation of Mo oxycarbide. Propane adsorbs in the Mo_2C surface and reacts with the active oxygen attached to Mo to produce propylene and water. Due to this reaction mechanism the active oxygen left the system as water, and the adsorption of another CO_2 molecule was necessary to recover the activity of the catalytic site, to rebuild the Mo oxycarbide form. It has been found that silica supported Mo_2C is an effective and selective catalyst for propane oxidative dehydrogenation by carbon-dioxide.

In the second part of our work we performed experiments in ultrahigh vacuum condition to solve another catalytic problem. The catalytic conversion of harmful gases arising from exhaust system of the vehicle is widely studied problem. The main processes are the reduction of nitrogen oxides (mainly nitrogen monoxide) to nitrogen, and the total oxidation of hydrocarbons and carbon monoxide (produced in the imperfect oxidation in the engine) to water and carbon dioxide. Oxygen atoms necessary for the CO oxidation to CO_2 come from O_2 cleavage or from NO reduction. The latter reaction is especially remarkable, because the oxygen atom created by reduction of NO directly oxidize the CO

molecule without other components (for example oxygen gas) or other reaction steps, while harmless nitrogen forms from the nitrogen monoxide. For this reason, the $\text{NO} + \text{CO}$ reaction has been extensively studied in the past. The intermediate formed during the reaction is isocyanate, and investigation of this species necessary to discover the reaction mechanism. NCO on Pd(100) single crystal surface was produced by thermal decomposition of HNCO. We found that HNCO adsorbed molecularly on Pd(100) surface at 100 K. With the rise of the temperature at about 120 – 140 K HNCO dissociated forming hydrogen and adsorbed NCO species. Strong interaction was observed between adsorbed NCO molecules, and this interaction became weaker with the decrease of the surface coverage. Formed and added CO had no influence to the adsorbed NCO. NCO species was very unstable on a clean surface and totally decomposed to adsorbed CO and N atoms at 280 – 300 K. The spectral property of CO produced by NCO decomposition and added CO was different, namely the surface geometry of carbon monoxide was changed. On the basis of the adsorption properties of different surface molecules and the interaction between different molecules we assumed, that the NCO and CO, and the NCO and O occupy different surface sites. Because the CO adsorbed on bridge sites, and O adsorbed on hollow sites, only one adsorption site was free for NCO, the on-top site, i.e. every single NCO species connect directly to a metal atom. Oxygen preadsorption promotes the dissociation of HNCO and resulted in about 50 % more adsorbed NCO. Preadsorbed oxygen also enhances the stability of NCO: its decomposition occurred only between 380 and 420 K. The oxygen also lowered the rate of decomposition up to 340 K. The stabilization caused by geometrical effect, but the electrostatic interaction also takes place. Preadsorbed or gas phase hydrogen had no effect on the stability of surface NCO.

V. Publikációs lista

A dolgozat anyagát képező írásos közlemények:

1. F. Solymosi, **R. Németh**
The oxidative dehydrogenation of ethane with CO₂ over Mo₂C/SiO₂ catalyst
Catalysis Letters, **62** (1999) 197-200 IF: 2,051
2. F. Solymosi, **R. Németh**, L. Óvári, L. Egri
Reactions of propane on supported Mo₂C catalysts
Journal of Catalysis, **195** (2000) 316-325 IF: 3,635
3. F. Solymosi, **R. Németh**, A. Oszkó
The oxidative dehydrogenation of propane with CO₂ over supported Mo₂C catalyst
Studies in Surface Science and Catalysis, **136** (2001) 339-344 IF: 1,265
4. **R. Németh**, J. Kiss, F. Solymosi
Surface chemistry of HNCO and NCO on Pd(100)
Journal of Physical Chemistry C **111** (2007) 1424-1427 IF: 4,115

A témához közvetlenül nem kapcsolódó írásos közlemények:

5. A. Erdőhelyi, K. Fodor, **R. Németh**, A. Hancz, A. Oszkó
Partial oxidation of methane on silica supported different alkali metal molybdates
Journal of Catalysis, **199** (2001) 328-337 IF: 3,293
6. A. Erdőhelyi, **R. Németh**, A. Hancz, A. Oszkó
Partial oxidation of methane on potassium promoted WO₃/SiO₂ and on K₂WO₄/SiO₂
Applied Catalysis A: General, **211** (2001) 109-121 IF: 2,258
7. F. Solymosi, **R. Németh**, A. Széchenyi
Aromatization of *n*-butane over supported Mo₂C catalysts
Catalysis Letters, **82** (2002) 213-216 IF: 1,852
8. T. Kecskés, **R. Németh**, J. Raskó, J. Kiss
New reaction route of HCOOH catalytic decomposition
Vacuum **80** (2005) 64-68 IF: 0,909
9. J. Kiss, **R. Németh**, Á. Koós, J. Raskó
Characterization of Au-Rh/TiO₂ bimetallic nanocatalysts by CO and CH₃CN adsorption:
XPS, TEM and FTIR measurement
Journal of Nanoscience and Nanotechnology (közlésre elfogadva) IF: 2,194

A közlemények összesített hatástényezője (impakt faktora): **21,572**

Konferencia előadások:

1. A. Erdőhelyi, **R. Németh**, K. Fodor, F. Solymosi
Partial oxidation of methane on supported alkali molybdate catalysts
4th Pannonian International Symposium on Catalysis, Smolenice, Slovak Republic, 1998.
2. F. Solymosi, **R. Németh**, L. Óvári
Aromatization and oxidative dehydrogenation of ethane on supported Mo₂C catalyst
Symposium on Site Isolation and Phase Cooperation in Selective Oxidation Catalysis, Irsee, Germany, 2000.
3. A. Oszkó, **R. Németh**, J. Raskó, A. Erdőhelyi
Spectroscopic characterization of alkali metal molybdates
XIVth International Symposium on the Reactivity of Solids, Budapest, Hungary, 2000.
4. F. Solymosi, **R. Németh**, L. Bugyi
Aromatization and oxidative dehydrogenation of propane on supported Mo₂C catalyst
International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2000), Honolulu, Hawaii, 2000.
5. F. Solymosi, **R. Németh**, and L. Óvári
Effects of CO₂ on the reaction of ethane over supported Mo₂C catalysts
17th North American Catalysis Society Meeting, Toronto, Canada, 2001.
6. F. Solymosi, **R. Németh**, A. Oszkó
The oxidative dehydrogenation of propane with CO₂ over supported Mo₂C catalyst.
6th Natural Gas Conversion Symposium, Alaska, USA, 2001.
7. A. Erdőhelyi, A. Oszkó, **R. Németh**
Oxidhordozós alkálifém-molibdátok és katalitikus alkalmazhatóságuk
MTA Anyagtudományi Nap, Budapest, Magyarország, 2001.
8. F. Solymosi, A. Széchenyi, **R. Németh**
Aromatization of n-butane over supported Mo₂C catalysts
18th North American Catalysis Society Meeting, Cancun, Mexico, 2003.
9. T. Kecskés, **R. Németh**, J. Kiss
Adszorbeátumok stabilitásának és reakcióképességének vizsgálata fémegykristályokon és nanokrisztallitokon reflexiós abszorpciós infravörös spektroszkópiával.
MTA Felületkémiai és Nanoszerkezeti Munkabizottsági Ülés, Szeged, Magyarország, 2003 október 22.
10. J. Kiss, F. Solymosi, A. Erdőhelyi, A. Berkó, L. Deák, J. Raskó, É. Novákné Hajdú, L. Óvári, R. Barthos, **R. Németh**, A. Hancz, T. Kecskés, J. Szökő, A. Farkas
Új típusú nanoszerkezetű katalizátorok előállítása és spektroszkópiai jellemzése.
A Tudomány Napja, Szeged, Magyarország, 2003. november 05.

11. R. Barthos, T. Bánsági, L. Deák, A. P. Farkas, Á. Koós, **R. Németh**, A. Széchenyi, A. Szőke, P. Tolmásov, F. Solymosi
Catalytic materials and catalysis / Mo₂C as an effective catalyst in the production of aromatics and hydrogen
International Union of Vacuum Science, Technique, and Applications Meeting, Stockholm, Sweden, 2007.

Poszterek:

1. A. Erdőhelyi, **R. Németh**, K. Fodor, F. Solymosi
Partial oxidation of methane on supported alkali molybdate catalysts
4^{ème} Conférence sur la Catalyse “Paul Sabatier”, 12th European Conference on Catalysis, Strasbourg, France, 1999.
2. A. Erdőhelyi, **R. Németh**, A. Hancz, A. Oszkó
Partial Oxidation of Methane on K Promoted WO₃/SiO₂ and on K₂WO₄/SiO₂ Catalysts
12th International Congress on Catalysis, Granada, Spain, 2000.
3. T. Kecskés, **R. Németh**, A. Berkó, J. Kiss
Decomposition of HCOOH on Rh/TiO₂ as a Model Catalyst: TDS, RAIRS, STM Study
22th European Conference on Surface Science (ECOSS 22), Prague, Czech Republic, 2003.
4. Kecskés T, **Németh R**, Raskó J, Kiss J
New reaction route of HCOOH catalytic decomposition
10th Joint Vacuum Conference (JVC-10), Portoroz, Slovenia, 2004
5. L. Óvári, **R. Németh**, and J. Kiss
Characterization of the Rh/TiO₂(110) model catalyst by RAIRS, TDS, XPS, AES and LEIS
23rd European Conference on Surface Science (ECOSS 23), Berlin, Germany, 2005.
6. J. Kiss, **R. Németh**, Á. Koós, J. Raskó
The role of Au-Rh bimetallic nanoclusters as a catalyst in the CO oxidation in the presence of hydrogen
17th International Vacuum Congress (IVC-17), Stockholm, Sweden, 2007.

Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom témavezetőimnek, Dr. Solymosi Frigyes akadémikus úrnak és Dr. Kiss János professzor úrnak, amiért lehetővé tették, hogy bekapcsolódjak a Reakciókinetikai Kutatócsoport munkájába, és segítették kutatási témáim megválasztását és végrehajtását.

Köszönöm a tanszék és a kutatócsoport munkatársainak segítségét, és hogy színesebbé tették a hétköznapiakat. Külön köszönet illeti Dr. Raskó Jánost, aki hasznos tanácsaival egyaránt megkönnyítette munkám kísérleti részét és dolgozatom megírását. Ugyancsak köszönet illeti Dr. Erdőhelyi András és Dr. Bánsági Tamást dolgozatom megírásában nyújtott segítségükért.

Köszönöm szeretteimnek, Bettinának és családomnak, hogy biztattak és türelmesek voltak velem a hosszú évek során.

VI. Irodalomjegyzék

-
- [1] L. E. Toth, „Transition Metal Carbides and Nitrides”, Academic Press (1971)
- [2] L. Csányi, L. Császár, „A szerves kémia alapjai”, JATEPress (1994) 63.
- [3] R. B. Levy, „Advanced Materials in Catalysis”, Academic Press, New York (1977) 101.
- [4] L. Leclercq, K. Imura, S. Yoshida, T. Barbee, M. Boudart, „Preparation of Catalysts II”, Elsevier, Amsterdam (1978) 627.
- [5] L. Volpe, S. T. Oyama, M. Boudart, „Preparation of Catalysts III”, Elsevier, Amsterdam (1983) 147.
- [6] L. Volpe, M. Boudart, *J. Solid State Chem.* **59** (1985) 332.
- [7] L. Volpe, M. Boudart, *J. Solid State Chem.* **59** (1985) 348.
- [8] J. S. Lee, S. T. Oyama, M. Boudart, *J. Catal.* **106** (1987) 125.
- [9] M. Boudart, J. S. Lee, K. Imura, S. Yoshida, *J. Catal.* **103** (1987) 30.
- [10] N. Sheppard, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **39** (1988) 589.
- [11] J. S. Lee, L. Volpe, F. H. Ribeiro, M. Boudart, *J. Catal.* **112** (1988) 44.
- [12] J. S. Lee, M. Boudart, *Appl. Catal.* **19** (1983) 207.
- [13] G. B. Raupp and W. N. Delgass, *J. Catal.* **53** (1979) 361
- [14] M. J. Ledoux, C. Pham-Huu, A. P. E. York, E. A. Blekkan, P. Delpore, P. Del Gallo „The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides”, Blackie Academic and Professional, Glasgow (1996) 373.
- [15] A. P. E. York, J. B. Claridge, A. J. Brungs, S. C. Tsang, M. L. H. Green, *Chem. Commun.* (1997) 39.
- [16] J. B. Claridge, A. P. E. York, C. Márquez-Alvarez, A. J. Brungs, J. Sloan, S. C. Tsang, M. L. H. Green, *J. Catal.* **180** (1998) 85.
- [17] S. T. Oyama „The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides”, Blackie Academic and Professional, Glasgow (1996) 1.
- [18] J. T. Wroblewski, M. Boudart, *Catal. Today* **15** (1992) 349.
- [19] G. S. Ranhotra, G. W. Haddix, A. T. Bell, J. A. Reimer, *J. Catal.* **108** (1987) 24.
- [20] M. Katsura, *J. Alloys Comp.* **182** (1992) 91.
- [21] M. J. Ledoux, C. Pham-Huu, *Catal. Today* **15** (1992) 263.
- [22] A. P. E. York, J. B. Claridge, V. C. Williams, A. J. Brungs, J. Sloan, A. Hanif, H. Al-Megren, M. L. H. Green, *Studies in Surface Science and Catalysis* **130** (2000) 989.
- [23] V. L. S. Teixeira de Silva, M. Schmal, S. T. Oyama, *J. Solid State Chem.* **123** (1996) 168.
- [24] E. A. Blekkan, C. Pham-Huu, M. J. Ledoux, J. Guille, *Ind. Eng. Chem. Res.* **33** (1994) 1657.
- [25] S. T. Oyama, P. Delpore, C. Pham-Huu, M. J. Ledoux, *Chem. Lett.* (1997) 949.
- [26] J. G. Chen, *Chem. Rev.* **96** (1996) 1477.
- [27] G. S. Ranhotra, A. T. Bell, J. A. Reimer, *J. Catal.* **108** (1987) 40.
- [28] S. T. Oyama, G. L. Haller, „Catalysis, *Specialist Periodical Reports*”, The Chemical Society, London, **5** (1981) 333.
- [29] S. T. Oyama, *Catal. Today* **15** (1992) 179.
- [30] G. Z. Hägg, *Phys. Chem.* **12** (1931) 33.
- [31] L. Brewer, *Science* **161** (1968) 115.
- [32] N. Engel, *Some New Viewpoints on Metallic Bond*, Ingenioeren (1939) N101.
- [33] J. H. Sinfelt, D. J. C. Yates, *Nature Phys. Sci.* **229** (1971) 27.
- [34] I. Kojima, E. Miyazaki, Y. Inoue, I. Yasumori, *J. Catal.* **59** (1979) 472.
- [35] M. Boudart, S. T. Oyama, L. Leclercq, „*Proceedings, 7th International Congress on Catalysis*”, Amsterdam (1981) 578.
- [36] I. Kojima, E. Miyazaki, *J. Catal.* **89** (1984) 168.
- [37] M. Logan, A. Gellman, G. A. Somorjai, *J. Catal.* **94** (1985) 60.
- [38] L. H. Slaugh, R. J. Hoxmeier, U. S. Patent 4,326,992 (1982)
- [39] M. Saito, R. B. Anderson, *J. Catal.* **63** (1980) 438.

-
- [40] K. J. Leary, J. N. Michaels, A. M. Stacy, *J. Catal.* **101** (1986) 301.
- [41] R. B. Levy, M. Boudart, *Science* **181** (1973) 547.
- [42] R. Burch, P. C. H. Mitchell, *J. Less-Common Metals* **54** (1977) 363.
- [43] A. J. Bridgewater, R. Burch, P. C. H. Mitchell *J. Chem. Soc. Faraday I* **76** (1980) 1811.
- [44] A. Mittasch, „*Advances in Catalysis and Related Subjects*” **2** (1950) 81.
- [45] R. T. Yang, C. Wong, *J. Catal.* **85** (1984) 154.
- [46] K. Tsuchimoto, M. Suzuki, N. Yamaki, *Nippon Kagaku Kaishi* **10** (1979) 1420.
- [47] P. A. Sermon, *British Appl.* **76/35** (1976) 202.
- [48] D. M. Bibby, C. C. Chang, R. F. Howe, S. Yurchak (Eds.), *Methane Conversion, Stud. Surf. Sci. Catal.*, **36** (1988)
- [49] Y. Ono, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **34** (1992) 179.
- [50] R. A. van Santen, A. de Koster, T. Koerts, *Catal. Lett.* **7** (1990) 1.
- [51] T. Koerts, M. J. A. G. Deelen, R., A. van Santen, *J. Catal.* **138** (1992) 101.
- [52] M. Belgued, P. Pareja, A. Amariglio, H. Amariglio, *Nature* **352** (1991) 789.
- [53] F. Solymosi, Gy. Kutsán, A. Erdőhelyi, *Catal. Lett.* **11** (1991) 149.
- [54] F. Solymosi, A. Erdőhelyi, J. Cserényi, *Catal. Lett.* **16** (1992) 399.
- [55] A. Erdőhelyi, J. Cserényi, F. Solymosi, *J. Catal.* **141** (1993) 287.
- [56] F. Solymosi, A. Erdőhelyi, J. Cserényi, A. Felvégi, *J. Catal.* **147** (1994) 272.
- [57] F. Solymosi, J. Cserényi, *Catal. Today* **21** (1994) 561.
- [58] F. Solymosi, J. Cserényi, *Catal. Lett.* **34** (1995) 343.
- [59] L. Wang, L. Tao, M. Xie, G. Xu, J. Huang, Y. Xu, *Catal. Lett.* **21** (1993) 35.
- [60] Y. Xu, S. Liu, L. Wang, M. Xie, X. Guo, *Catal. Lett.* **30** (1995) 135.
- [61] F. Solymosi, A. Erdőhelyi, A. Szőke, *Catal. Lett.* **32** (1995) 43.
- [62] F. Solymosi, J. Cserényi, A. Szőke, T. Bánsági, A. Oszkó, *J. Catal.* **165** (1997) 150.
- [63] D. Wang, J. H. Lunsford, M. Rosynek, „*14th Meeting of North American Catalysis Society*”, Snowbird (1995)
- [64] J. H. Lunsford, M. P. Rosynek, and W. Dingjun, „*4th Intern. Natural Gas Conversion*”, Krugel NationalPark, South Africa (1995)
- [65] J. H. Lunsford, M. P. Rosynek, D. W. Wang, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **107** (1997) 257.
- [66] D. Wang, J. H. Lunsford, M. P. Rosynek, *J. Catal.* **169** (1997) 347.
- [67] III, R. W. Borry, E. C. Lu, K. Young-ho, E. Iglesia, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **119** (1998) 403.
- [68] F. Solymosi, A. Szőke, J. Cserényi, *Catal. Lett.* **39** (1996) 157.
- [69] D. Wang, J. H. Lunsford, M. P. Rosynek, *Topics in Catal.* **3** (1996) 299.
- [70] F. Solymosi, A. Szőke, *Appl. Catal. A: General* **166** (1998) 225.
- [71] F. Solymosi, A. Szőke, „*Natural Gas Conversion V, Studies in Surface Science and Catalysis*”, **119** (1998) 355.
- [72] N. Y. Chen, T. Y. Yan, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **25** (1986) 151.
- [73] N. Y. Chen and W. O. Haag, „*Hydrogen Effects in Catalysis: Fundamentals and Practical Applications*”, Dekker, New York (1988) 695.
- [74] M. Guiscent, N. S. Gnep, F. Alario, *Appl. Catal. A* **89** (1992) 1.
- [75] M. Guiscent, N. S. Gnep, D. Aittaleb, Y. T. Doyement, *Appl. Catal. A* **87** (1992) 255.
- [76] L. A. Dufresne, R. Le Van Mao, *Catal. Lett.* **25** (1994) 371.
- [77] F. Solymosi, L. Bugyi, A. Oszkó, *Catal. Lett.* **57** (1999) 102.
- [78] F. Solymosi, L. Bugyi, A. Oszkó, I. Horváth, *J. Catal.* **185** (1999) 160.
- [79] H. H. Kung, „*Transition Metal Oxides: Surface Chemistry and Catalysis, Studies in Surface Science Catalysis*”, Elsevier, Amsterdam, **45** (1989).
- [80] D. Wang, M. P. Rosynek, J. H. Lunsford, *J. Catal.* **151** (1995) 155.
- [81] S. J. Conway, J. H. Lunsford, *J. Catal.* **131** (1991) 513.

-
- [82] C. T. Au, K. D. Chen, H. X. Dai, Y. W. Liu, J. Z. Luo, C. F. Ng, *J. Catal.* **179** (1998) 300.
- [83] J. El-Idrissi, M. Kacimi, F. Bozon-Verduraz, M. Ziyad, *Catal. Lett.* **56** (1998) 221.
- [84] S. Wang, K. Murata, T. Hayakawa, S. Hamakawa, K. Suzuki, *Appl. Catal. A* **196** (2000) 1.
- [85] E. M. Thorsteinson, T. P. Wilson, F. G. Young, P. H. Kasai, *J. Catal.* **52** (1978) 116.
- [86] M. Iwamoto, T. Taga, S. Kagawa, *Chem. Lett.* (1982) 1496.
- [87] L. Mendelovici, J. H. Lunsford, *J. Catal.* **94** (1985) 37.
- [88] E. Iwamatsu, K. Aika and T. Onishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **59** (1986) 1665.
- [89] A. Erdőhelyi, F. Solymosi, *Appl. Catal.* **39** (1988) L11.
- [90] A. Erdőhelyi, F. Solymosi, *J. Catal.* **123** (1990) 31.
- [91] A. Erdőhelyi, F. Solymosi, *J. Catal.* **129** (1991) 497.
- [92] A. Erdőhelyi, F. Máté, F. Solymosi, *J. Catal.* **135** (1992) 563.
- [93] K. H. Steinberg, U. Mroczek, F. Roessner, *Appl. Catal.* **66** (1990) 37.
- [94] F. Roessner, O. Klepel, A. Hagen, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **107** (1997) 517.
- [95] F. Solymosi, A. Szőke, L. Egri, *Topics Catal.* **8** (1999) 249.
- [96] N. Minura, M. Sito, *Catal. Lett.* **58** (1999) 59.
- [97] Y. Liu, J. Xue, X. Liu, R. Hou, S. Li, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **119** (1998) 593.
- [98] X. Longya, L. Liwu, W. Qingxia, Y. Li, W. Debao, L. Weichen, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **119** (1998) 605.
- [99] K. Nakagawa, C. Kajita, K. Okumura, N. Ikenaga, M. Nishitani-Gamo, T. Ando, T. Kobayashi, T. Suzuki, *J. Catal.* **203** (2001) 87.
- [100] H. Kitagawa, Y. Sendoda, Y. Ono, *J. Catal.* **101** (1986) 12.
- [101] M. Shibata, H. Kitagawa, Y. Sendoda, Y. Ono, „*Proc. 7th Intern. Zeolite Conf., Tokyo, 1986*”, Elsevier, Amsterdam (1986) 717.
- [102] W. O. Haag, R. M. Dessau, „*Proc. 8th Int. Congr. Catal., Berlin*”, Dechema, Frankfurt, **2** (1984) 305.
- [103] T. Inui, F. Okazuma, *J. Catal.* **90** (1984) 366.
- [104] Y. Ono, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **34(3)** (1992) 179.
- [105] R. Burch, *J. Catal.*, **71** (1981) 348.
- [106] O. A. Bariås, A. Holmen, E. A. Blekkan, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **88** (1994) 519.
- [107] O. A. Bariås, A. Holmen, E. A. Blekkan, *Catal. Today*, **24** (1995) 361.
- [108] G. Aguilar-Rios, P. Salas, M.A. Valenzuela, H. Armendáriz, J.A. Wang, J. Salmones, *Catal. Lett.* **60** (1999) 21.
- [109] R. J. Rennard, J. Freil, *J. Catal.* **98** (1986) 235.
- [110] G. Aguilar-Rios, M. A. Valenzuela, P. Salas, H. Armendáriz, P. Bosch, G. Del Toro, R. Silva, *Appl. Catal.* **127** (1995) 65.
- [111] L. D. Sharma, M. Kumar, A. K. Saxena, D. S. Rwat, T. S. R. Prasada Rao, *Appl. Catal. A* **168** (1998) 251.
- [112] G. J. Arteaga, J. Anderson, S. M. Becker, C. H. Rochester, *J. Mol. Catal. A* **145** (1999) 183.
- [113] J. Salmones, J. Wang, J. A. Galicia, L. Balderas, G. Aguilar-Rios, *J. Mol. Catal. A* **3512** (2002) 1.
- [114] E. Iglesia, J. E. Baumgartner, G. D. Meitzner, „*New Frontiers in Catalysis, Proceedings of the 10th International Congress on Catalysis*”, C (1993) 2353.
- [115] N. R. Bursian, B. B. Zharkov, S. B. Kogan, G. A. Lavostikin, N. M. Podkletnova, „*Proceedings of the Eighth International Congress on Catalysis*”, Dechema Frankfurt Berlin, **2**, (1984) 481.
- [116] L. C. Loc, H. S. Thoang, N. A. Gaidai, S. L. Kiperman, „*Proceedings of the 10th International Congress on Catalysis, New Frontiers in Catalysis*”, Akadémiai Kiadó, Budapest, C (1993) 905.
- [117] F. B. Passos, M. Schmal, M. A. Vannice, *J. Catal.* **160** (1996) 106.
- [118] E. L. Jablonski, A. A. Castro, O. A. Scelza, S. R. de Miguel, *Appl. Catal. A: General*, **183** (1999) 189.
- [119] A. Corma, J. M. López Nieto, N. Paredes, *Appl. Catal. A* **97** (1993) 159.
- [120] R. Burch, E. M. Crabb, *Appl. Catal. A* **100** (1993) 111.
- [121] J. G. Eon, R. Olier, J. C. Volta, *J. Catal.* **145** (1994) 318.

-
- [122] R. Grabowski, B. Grzybowska, K. Samson, J. Sloczynski, J. Stoch, K. Weislo, *Appl. Catal. A* **125** (1995) 129.
- [123] N. E. Quaranta, J. Soria, V. Cortés Corbéran, J. L. G. Fierro, *J. Catal.* **171** (1997) 1.
- [124] R. Monaci, E. Rombi, V. Solinas, A. Sorrentio, E. Santacesaria, G. Colon, *Appl. Catal. A: General* **214** (2001) 203.
- [125] L.R. Mentasty, O.F. Gorriz, L.E. Cadus, *Ind. Eng. Chem. Res.* **38** (1999) 396.
- [126] I. Takahara, M. Saito, *Chem. Lett.* (1996) 973.
- [127] C. De La Cruz, N. Sheppard, *J. Catal.* **127** (1991) 445.
- [128] F. Solymosi, A. Szőke, L. Óvári, *J. Catal.* **186** (1999) 269.
- [129] F. Solymosi, A. Szőke, *Appl. Catal. A* **166** (1998) 225.
- [130] G. Shahid, N. Sheppard, *Spectrochim. Acta.* **46** (1990) 999.
- [131] M. A. Chesters, C. De La Cruz, P. Gardner, E. M. McCash, P. Pudney, G. Shahid, N. Sheppard, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **86** (15) (1990) 2757.
- [132] N. Sheppard, C. De La Cruz, *Adv. Catal.* **41** (1996) 1.
- [133] N. Sheppard, C. De La Cruz, *Adv. Catal.* **42** (1998) 181.
- [134] T. Shimanouchi, „*Tables of Molecular Vibrational Frequencies Consolidated Volume I.*”, Nat. Bur. of Standards, Washington, DC (1972)
- [135] A. A. Efremov, A. A. Davydov, *Kinet. Katal.* **21** (1980) 488.
- [136] M. L. Unland, *J. Catal.* **31** (1973) 459.
- [137] M. L. Unland, *J. Phys. Chem.* **77** (1973) 1952.
- [138] J. W. London, A. T. Bell, *J. Catal.* **31** (1973) 96.
- [139] M. F. Brown, R. D. Gonzalez, *J. Catal.* **44** (1976) 477.
- [140] F. Solymosi, J. Sárkány, A. Schauer, *J. Catal.* **46** (1977) 297.
- [141] F. Lonyi, J. Valyon, I. Kiricsi I, *Stud. in Surf. Sci. and Cat.* **142** (2002) 991.
- [142] F. Solymosi, L. Völgyesi, J. Sárkány, *J. Catal.* **54** (1978) 336.
- [143] F. Solymosi, T. Bánsági, *J. Phys. Chem.* **83** (1979) 552.
- [144] F. Solymosi, J. Kiss, J. Sárkány, „*Proceedings, 7th International Vacuum Congress and 3rd International Conference on Solid Surfaces*”, (1977) 819.
- [145] Bánsági, T.; Raskó, J.; Solymosi, F. „*Proceedings of the International Symposium on Spillover of Adsorbed Species*”, (1983) 109.
- [146] W. C. Hecker, A. T. Bell, *J. Catal.* **85** (1984) 389.
- [147] F. Solymosi, T. Bánsági, *J. Catal.* **156** (1995) 75.
- [148] R. J. Gorte, L. D. Schmidt, B.A. Sexton, *J. Catal.* **67** (1981) 387.
- [149] F. Solymosi, J. Kiss, *Surf. Sci.* **108** (1981) 641.
- [150] J. Kiss, F. Solymosi, *Surf. Sci.* **135** (1983) 243.
- [151] J. Kiss, F. Solymosi, *J. Catal.* **179** (1998) 277.
- [152] K. L. Kostov, P. Jacob, H. Rauscher, D. Menzel, *J. Phys. Chem.* **95** (1991) 7785.
- [153] K. L. Kostov, H. Rauscher, D. Menzel, *Surf. Sci.* **287-288** (1993) 283.
- [154] P. Jakob, *Chem. Phys. Lett.* **263** (1996) 607.
- [155] F. Solymosi, J. Kiss, *Surf. Sci.* **104** (1981) 181.
- [156] F. Solymosi, J. Kiss, *Surf. Sci.* **108** (1981) 368.
- [157] F. Solymosi, A. Berkó, *Surf. Sci.* **122** (1982) 275.
- [158] H. Celio, K. Mudalige, P. Mills, M. Trenary, *Surf. Sci.* **394** (1997) L168.
- [159] G. Herzberg, C. Reid, *Discuss. Faraday Soc.* **9** (1950) 92.
- [160] S. H. Oh, G. B. Fisher, J. E. Carpenter, D. W. Goodman, *J. Catal.* **100** (1986) 360.
- [161] S. M. Vesecky, P. Chen, X. Xu, D. W. Goodman, *J. Vac. Sci. Technol. A* **13** (1995) 1539.
- [162] S. M. Vesecky, D. R. Rainer, D. W. Goodman, *J. Vac. Sci. Technol. A* **14** (1996) 1457.
- [163] E. Ozensoy, C. Hess, D. W. Goodman, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 8524.

-
- [164] C. Hess, E. Ozensoy, D. W. Goodman, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 2759.
- [165] C. Hess, E. Ozensoy, D. W. Goodman, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 14181.
- [166] A. M. Bradshaw, F. M. Hoffmann, *Surf. Sci.* **72** (1978) 513.
- [167] A. Ortega, F. M. Hoffman, A. M. Bradshaw, *Surf. Sci.* **119** (1982) 79.
- [168] R. A. Ashby, R. L. Werner, *J. Mol. Spectrosc.* **18** (1965) 184.
- [169] T. W. Orent, S. D. Bader, *Surf. Sci.* **115** (1982) 323.
- [170] D. T. Vu, K. A. R. Mitchell, O. L. Warren, P. A. Thiel, *Surf. Sci.* **318** (1994) 129.
- [171] C. Nyberg, C. G. Tengstål, *Surf. Sci.* **126** (1983) 163.